

Universidade Federal do Paraná

Departamento de Física

Programa de Pós-Graduação em Física

**Assinatura Óptica da Modulação de
Composição e o Desenvolvimento de Pontos
Quânticos Autoformados**

BRUNO HENRIQUE BONONI DOS SANTOS

Orientador

Prof. Dr. Kleber Daum Machado

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Física da Universidade Federal do Paraná
como requisito para aquisição do grau de Doutor
em Física.

Curitiba-PR

31 de julho de 2013

S237a

Santos, Bruno Henrique Bononi dos

Assinatura óptica da modulação de composição e o desenvolvimento de pontos quânticos autoformados / Bruno Henrique Bononi dos Santos. – Curitiba, 2013. 113f. : il. [algumas color.] ; 30 cm.

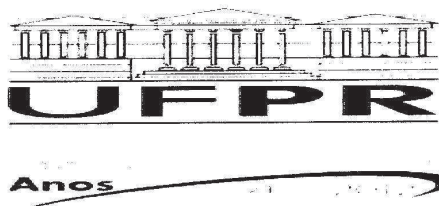
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Física, 2013.

Orientador: Kleber Daum Machado.

Bibliografia: p. 106-113.

1. Espectroscopia. 2. Fotoluminescência. 3. Ligas metálicas. I. Universidade Federal do Paraná. II. Machado, Kleber Daum. III. Título.

CDD: 543.56



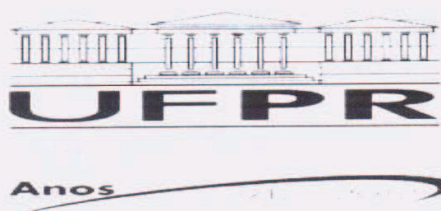
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

PARECER

Os abaixo-assinados membros da banca examinadora de Defesa de Tese de Doutorado do aluno BRUNO HENRIQUE BONONI DOS SANTOS, consideram aprovada a redação final da tese, cujo título é: CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE InAsP EM ARRANJOS TRIDIMENSIONAIS.

Curitiba, 31 de julho de 2013.

Banca Examinadora	Conceito	Assinatura
Prof. Kleber Daum Machado (UFPR)	<u>B</u>	<u>[Assinatura]</u>
Prof. Ivo Alexandre Hümmelgen (UFPR)	<u>B</u>	<u>[Assinatura]</u>
Prof. José Arruda de Oliveira Freire (UFPR)	<u>B</u>	<u>[Assinatura]</u>
Prof. ^a Monica Alonso Cotta (UNICAMP)	<u>B</u>	<u>[Assinatura]</u>
Prof. Ivan F. Lupiano Dias (UEL)	<u>C</u>	<u>[Assinatura]</u>



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br


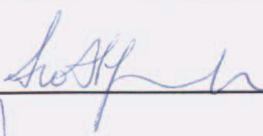
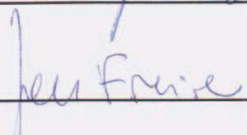
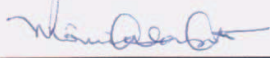
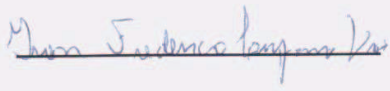
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE PONTOS QUÂNTICOS DE InAsP EM ARRANJOS TRIDIMENSIONAIS

ALUNO

BRUNO HENRIQUE BONONI DOS SANTOS

Em sessão pública iniciada às quatorze horas do dia 31 de julho de 2013, após um seminário sob o título acima e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu apoiar o candidato com o conceito global B.

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. Dr. Kleber Daum Machado (UFPR)		<u>B</u>
Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen (UFPR)		<u>B</u>
Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire (UFPR)		<u>B</u>
Prof ^a . Dra. Monica Alonso Cotta (UNICAMP)		<u>B</u>
Prof. Dr. Ivan F. Lupiano Dias (UEL)		<u>C</u>

*“Guarde as pedras achadas no caminho,
para no fim, construir um castelo.”*

Agradecimentos

- A Deus;
- À minha família, em especial meus pais José e Neide por terem dado a educação que me trouxe até aqui;
- Aos Professores: Dr. Kleber D. Machado e Dr. Evaldo Ribeiro pela orientação, amizade, apoio e crédito a mim depositado na realização deste trabalho;
- Ao grupo da Profa. Dra. Mônica A. Cotta (Unicamp) pela disponibilidade de amostras e tempo de crescimento no CBE;
- Ao Laboratório Multiusuário (Unicamp) pelas medidas de AFM;
- Ao Prof. Lisandro Pavie Cardoso (Unicamp) do Laboratório de Difratometria pelas medidas de Raios x;
- Ao Prof. Dr. Celso A. Duarte (UFPR) pela ajuda em simulação teórica via Fortram;
- Ao grupo de propriedades ópticas da UFPR pela amizade, colaboração e companheirismo: nas experiências de laboratório, reuniões de seminários e/ou almoços e em viagens para congressos;
- Aos amigos que contribuíram, direta ou indiretamente, no enriquecimento da minha formação profissional e pessoal;
- Ao Departamento de Física da UFPR pela estrutura e colaboração financeira para viagens em congressos;

- Ao CNPq e Fundação Araucária pelo fomento ao laboratório;
- À CAPES pelo suporte financeiro (bolsa) durante a vigência do projeto de pesquisa.

Resumo

Neste trabalho estudamos uma nova maneira de verificar o efeito da modulação de composição na liga InGaP: não destrutiva, não invasiva e de rápida realização. Para tal, utilizamos a técnica de espectroscopia de fotoluminescência, em função da temperatura e da potência de excitação. A emissão luminosa dessa liga mostrou uma pequena anomalia no comportamento esperado do pico de fotoluminescência em função da temperatura, na faixa entre 10 K e 50 K, que associamos quantitativamente à modulação de composição. Foi proposto um modelo de localização devida à flutuação da composição, que gera uma alternância de regiões ricas em In e ricas em Ga. Os estudos em função da intensidade de excitação nas amostras mostraram a presença de domínios de ordenamento atômico, para a mesma faixa de temperatura, pequenos o suficiente para não terem sido vistos em microscopia eletrônica de transmissão. O estudo envolveu também uma discussão de modelos teóricos que descrevem o comportamento do *gap* de energia do material em função da temperatura. Estes modelos permitiram levantar correlações entre parâmetros de ajustes que confirmam a consistência da proposta de mecanismo para a anomalia da fotoluminescência. As amostras utilizadas são provenientes de crescimento epitaxial por feixe químico (CBE - Unicamp) onde a camada InGaP apresenta modulação de composição. Estudamos dois conjuntos de amostras: o primeiro nos foi cedido pela Profa. Dra. Mônica A. Cotta diretamente; e o segundo foi crescido a fim de reproduzir a condição de organização espacial de pontos quânticos e permitir um futuro empilhamento dessas nanoestruturas em arranjos periódicos.

Abstract

In this work we present a new method for determining the presence of compositional modulation in the InGaP alloy: it is non-destructive, non-invasive and easily performed. To do so, we used photoluminescence spectroscopy, as a function of both temperature and excitation intensity. InGaP light emission showed a small anomaly on the expected behavior for photoluminescence energy peak as a function of temperature, within the range 10 K - 50 K, that we have quantitatively associated to the compositional modulation. A model based on localization due to composition fluctuation was proposed, based on the alternated In-rich and Ga-rich regions throughout the alloy layer. In addition, photoluminescence measurements as a function of excitation power revealed the presence of ordering domains, for the same temperature range, small enough to remain undetected to previous microscopy experiments. This study also discussed the results of theoretical models describing the gap energy dependence on temperature, and the fitting parameters resulted from these models show correlations that are consistent to our propose for the physical mechanism of the photoluminescence anomaly. The samples used here were grown by chemical beam epitaxy (CBE - Unicamp), and the InGaP layer presented compositional modulation. Two sets of samples were studied: the initial was lent by Prof. Dr. Mônica A. Cotta, the second was grown in order to reproduce the quantum dot spatial organization condition and allow us to stack nanostructures in periodic lattices.

Sumário

1	Introdução	10
2	Aspectos teóricos	13
2.1	Física do estado sólido	13
2.2	Transições ópticas dos sólidos cristalinos	16
2.2.1	Absorção	17
2.2.2	Éxciton	19
2.2.3	Fotoluminescência	22
2.2.4	A energia de <i>gap</i> e a dependência com a temperatura .	27
2.3	Efeito da dimensionalidade reduzida	31
2.3.1	Pontos quânticos	34
2.4	Crescimento de estruturas confinadas	35
2.5	Ligas semicondutoras heteroepitaxiais	39
2.5.1	Ordenamento atômico em ligas semicondutoras	42
2.5.2	Modulação de composição atômica em ligas semicon- dutoras	45
3	Material e métodos experimentais	49
3.1	A técnica de crescimento	49
3.2	Amostras	55
3.3	Microscopia de força atômica	57
3.4	Difração de raios x	58
3.5	Espectroscopia de fotoluminescência	59

4	Resultados e discussões	61
4.1	Medidas de fotoluminescência	61
4.1.1	Primeiro conjunto de amostras	61
4.1.2	Segundo conjunto de amostras	95
5	Conclusões gerais	102
6	Perspectivas futuras	104

Capítulo 1

Introdução

O desenvolvimento da eletrônica baseada no Silício levou, com o passar das décadas, a uma disponibilidade de acesso à tecnologia que gerou a necessidade de desenvolver e produzir um grande volume de dispositivos eletrônicos (transístores, processadores) cuja capacidade de realização de tarefas está cada vez mais complexa. Motivados pela demanda e conhecimento agregado, foram realizados diversos estudos visando o aprimoramento na velocidade, estabilidade e consumo reduzido de energia em circuitos integrados. Com isso, a indústria de dispositivos não ficou mais restrita ao silício (eletrônica) mas também começou a explorar os semicondutores III-V (optoeletrônica). Estes materiais são formados utilizando elementos do grupo III (por exemplo, Ga e In) e do grupo V (por exemplo, P e As), e além dos compostos binários como InAs, GaAs, e InP, são também bastante encontrados nos dispositivos optoeletrônicos em forma de ligas ternárias e quaternárias (InGaP, InGaAs, InGaAsP e outras). Tais ligas são comumente obtidas a partir de técnicas de crescimento epitaxial [1].

A partir das primeiras observações de heteroestruturas coerentes e auto-formadas, como InAs sobre GaAs (001) [2] e Ge em Si (001) [3, 4], observou-se um considerável interesse em explorar as propriedades fundamentais dessas novas estruturas, principalmente pelo uso de variadas ligas semicondutoras, bem como pelo desenvolvimento de aplicações em dispositivos de eletrônica e optoeletrônica. O crescimento epitaxial permitiu passar do estudo de se-

micondutores *bulk* para camadas finas de um certo material crescido sobre outro, configuração conhecida como poço quântico. Devido ao sucesso obtido, as técnicas de crescimento foram ainda mais desenvolvidas e levaram à obtenção de fios e pontos quânticos. Em particular, a autoformação de nanoestruturas de ligas semiconduras, principalmente no modo de crescimento Stranski-Krastanov [5, 6] é bastante promissora para gerar os pontos quânticos (do inglês: *Quantum Dots* - QDs) semicondutores. Por outro lado, na indústria estas nanoestruturas têm perspectiva de utilização como material ativo de dispositivos, tais como: memórias [7], lasers [8, 9] ou fontes de fótons isolados para criptografia [10, 11], células solares [12, 13, 14] e detectores [15].

Uma das vantagens do modo Stranski-Krastanov é que as “ilhas” são formadas com tamanhos nanométricos sem necessidade do uso de nanolitografia¹; porém estas estruturas autoformadas ainda são aleatoriamente distribuídas (no plano de crescimento) e com distribuição de tamanhos não homogênea. Do ponto de vista tecnológico, cria-se significativa limitação na construção de dispositivos eletrônicos. Então, um dos desafios para otimizar o emprego dos QDs em dispositivos foi tentar obter uma distribuição que fosse espacialmente organizada (no plano). A busca por este controle na posição levou ao desenvolvimento de vários métodos, tais como o uso de superfícies corrugadas [16, 17, 18, 19], estressores [20, 21, 22, 23], camadas redutoras de tensão [24, 25] e também efeitos de correlação de posição [26, 27].

No caso de multicamadas de QDs, trabalhos teóricos previram que o campo de tensão vertical originado pelos próprios QDs podem levar a uma melhoria na homogeneidade de tamanho e de ordenamento lateral² [28, 29, 30], o que já foi confirmado com nanoestruturas de materiais IV-VI [22, 23, 25, 26, 27, 28]. Há algum tempo atrás, uma nova abordagem foi sugerida e executada por um grupo da Universidade Estadual de Campinas. O método consiste em empregar uma variação composicional em uma camada *buffer*³ de InGaP para induzir organização superficial em um plano de QDs de InP.

¹Técnica de litografia, como a litografia por feixe de elétrons/íons.

²Ordenamento espacial da ilhas no plano de crescimento.

³Camada de cobertura para o substrato.

Este plano de QDs, cobertos por uma camada fina de GaAs, foi então usado como modelo para induzir organização em um plano de QDs de InAs crescidos subsequentemente [31], demonstrando que o princípio é válido e controlável [32].

O trabalho acima comentado mostrou a possibilidade de realizar os empilhamentos tridimensionais de QDs de uma nova maneira, porém não houve continuidade daquela linha de pesquisa, até onde pudemos verificar na literatura. Sendo assim, nossa proposta de trabalho visa utilizar os mesmos princípios [31] com a perspectiva de desenvolver, num passo adiante, arranjos tridimensionais de QDs de InAsP e então estudar suas características eletrônicas e morfológicas utilizando técnicas ópticas e microscópicas. Deste modo, o objetivo a longo prazo é avaliar como os planos sucessivos de pontos quânticos interagem entre si e estudar como a organização bidimensional dos QDs no plano poderia modificar esta interação, talvez levando ao surgimento de uma superestrutura tridimensional de QDs de InAsP, por exemplo. O objetivo inicial deste trabalho é, tendo em vista a inexistência de literatura sobre as características ópticas da modulação de composição da liga InGaP, procurar uma assinatura óptica do fenômeno de modulação de composição na liga InGaP através da técnica de fotoluminescência; essa identificação permitiria avaliar se existe ou não a presença da modulação sem a necessidade de realizar experimentos de microscopia eletrônica de transmissão como seria a rotina para levantar este tipo de informação [33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41].

Assim sendo, esta tese vem dividida em cinco capítulos principais: no capítulo 2 será apresentada uma revisão conceitual da física do estado sólido empregada neste trabalho; no capítulo 3 discutiremos os materiais e métodos experimentais utilizados nas atividades de pesquisa; os resultados obtidos e suas análises são descritos no capítulo 4; no capítulo 5 apresentaremos as conclusões gerais; por fim, no capítulo 6 mostraremos as perspectivas futuras para a continuidade da linha de pesquisa aqui desenvolvida.

Capítulo 2

Aspectos teóricos

2.1 Física do estado sólido

De acordo com a teoria de bandas para sólidos [42, 43, 44], quando átomos são colocados próximos uns dos outros de modo a formar um sólido cristalino, devido à periodicidade do arranjo atômico os estados eletrônicos de energias discretos desses átomos se organizam em bandas de energias, como pode ser visto na Figura 2.1. Os estados eletrônicos dentro das bandas são deslocalizados e possuem a invariância translacional do cristal. O parâmetro de rede (distância entre os átomos) no cristal nem sempre é isotrópico mas pode variar com a direção cristalográfica (de acordo com a simetria do material); desta forma, seria de se esperar que tal variação afetasse os estados nas bandas. Entretanto, o teorema de Bloch [45, 46], representado pela Equação 2.1, exibe uma propriedade notável a respeito de elétrons em um potencial periódico: a de que eles se comportam como partículas “livres”, cuja função de onda deve conter a mesma periodicidade do potencial da rede cristalina. Deste modo, o efeito dessa periodicidade é mudar a autofunção de onda $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = A \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ da partícula livre de tal forma que, em vez de ter uma amplitude A constante, ela tem uma amplitude variável $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ que muda com a periodicidade \mathbf{T} da rede, isto é:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (2.1)$$

onde,

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) . \quad (2.2)$$

O efeito final da periodicidade é então modular de forma periódica a amplitude da solução da partícula livre (elétron) em um orbital na forma da função de onda de Bloch.

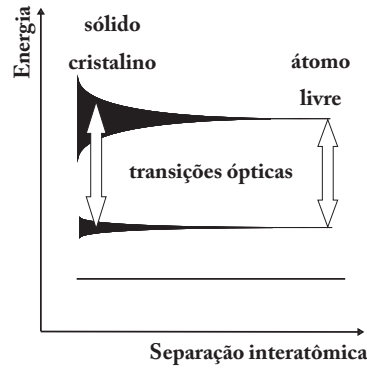


Figura 2.1: Representação esquemática da formação de bandas eletrônicas em um sólido cristalino a partir da união de átomos livres. Quando a separação entre átomos for de ordem atômica, os orbitais exteriores se sobrepõem uns sobre os outros e, interagindo fortemente, bandas de energia são formadas. Os orbitais mais internos podem não se sobrepor tanto e mantêm o mesmo estado discreto de energia como num átomo isolado. Transições ópticas entre bandas são possíveis e indicadas por setas verticais.

Uma vez formado o sólido cristalino, os elétrons dos átomos constituintes devem preencher os novos estados de energias disponíveis. As bandas são ocupadas em sequência crescente de energia de acordo com o princípio de exclusão de Pauli [47]. O nível de energia no qual se encontra o último elétron (o de mais alta energia) à temperatura de zero absoluto (0 K), por definição, recebe o nome de nível de Fermi (E_F). Nesse caso, a distribuição de Fermi-Dirac [48], representada na forma da Equação 2.3, fornece a probabilidade de ocupação dos níveis de energias. Para uma categoria de materiais chamados de isolantes, se a probabilidade de ocupação é igual a 1 para os níveis de energias menores que E_F , temos majoritariamente elétrons na banda de valência - onde todos os estados de energias mais altas que o nível fundamental estão ocupados nessa temperatura absoluta; por outro lado, com a probabilidade

de ocupação igual a 0 para níveis maiores que E_F , temos níveis de energias majoritariamente vazios na banda de condução nessa mesma temperatura.

$$f(E) = \frac{1}{\exp \left[\frac{E-E_F}{k_B T} \right] + 1}, \quad (2.3)$$

onde $f(E)$ é a distribuição de Fermi-Dirac, E é a energia do estado, E_F a energia do nível de Fermi em [J], k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura em [K]. Para o caso real onde sistemas estão a temperaturas não nulas ($\neq 0$ K), não temos mais uma transição abrupta da probabilidade de ocupação entre 0 e 1, mas sim uma probabilidade que considera a média aritmética ponderada das energias de cada estado afetado pela excitação térmica, ponderadas cada qual pela respectiva probabilidade de ocupação do estado associado.

A condutividade do sólido cristalino e, portanto, a sua classificação como metal, semicondutor ou isolante, depende da distribuição dos elétrons nas bandas de energias permitidas [49]. Quando E_F se encontra dentro de uma banda de energia, os elétrons podem mudar entre os níveis disponíveis facilmente com qualquer excitação energética. Os elétrons ficam livres para se movimentarem por toda a rede cristalina e contribuem para a corrente quando na presença de campos externos, caracterizando um material condutor. Tal como na Figura 2.1, existe uma região (branca) definida pela ausência de qualquer nível eletrônico que chamamos de banda proibida, banda de *gap* ou lacuna de energia. Se E_F estiver dentro de uma dessas regiões, os elétrons não estarão livres para se movimentarem a menos que absorvam certa quantidade de energia que viabilize a transição óptica (esquematizadas pelas setas verticais). Nessa situação o material é dito isolante e o número de elétrons excitados para orbitais de maiores níveis energéticos é função da temperatura e da magnitude da energia que separa o nível máximo da banda de valência (E_V) do nível mínimo da banda de condução (E_C). $E_C - E_V = E_g$ é conhecido como a energia do *gap*, ou energia da transição fundamental do material. Empiricamente, a classificação isolante contém duas subdivisões: os isolantes propriamente ditos, quando $E_g \sim 4 - 12$ eV; e os semicondutores

intrínsecos, quando $E_g \sim 0 - 4$ eV [49], sendo possível que a condutividade seja ativada termicamente. Neste trabalho vamos nos concentrar nos materiais semicondutores intrínsecos.

2.2 Transições ópticas dos sólidos cristalinos

No processo de interação da radiação eletromagnética com a matéria, a luz deve ser descrita como tendo uma natureza corpuscular. Essa descrição quântica, chamada de fóton, é mais apropriada para descrever o princípio básico das transições ópticas em sólidos cristalinos. Cada fóton possui uma energia e momento bem definidos [47]:

$$E = \hbar\omega = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (2.4)$$

$$|\mathbf{p}| = \hbar|\mathbf{k}| = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}, \quad (2.5)$$

onde $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ é a constante de Planck reduzida em [J·s], $\omega = 2\pi\nu$ é a frequência angular em [rad/s], $\nu = \frac{c}{\lambda}$ é a frequência da onda eletromagnética em [Hz], \mathbf{k} é o vetor de onda ($k = |\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$) em [1/m].

Incidindo luz de energia maior que a energia do gap de um semicondutor ($h\nu > E_g$), fornecemos a quantidade de energia suficiente para promover o elétron da banda de valência para um estado excitado disponível na banda de condução. Então, o elétron promovido por meio da transição óptica esquematizada pela seta vertical na Figura 2.1, deixa um nível desocupado na banda de valência do qual ele partiu. Este estado vazio também se comporta como uma partícula com certa massa efetiva e carga positiva, pois está localizada no sítio de um elétron ausente; sua descrição nestes termos é mais simples e totalmente equivalente, e esta excitação foi chamada de *buraco* na literatura. Quando um buraco se move em uma direção há de fato elétrons que se movem no sentido contrário. Podemos ter tanto buracos como elétrons em conjunto num sólido cristalino, definindo os portadores de cargas positivos e negativos, respectivamente.

2.2.1 Absorção

O mecanismo físico primordial responsável pelas transições ópticas em sólidos cristalinos é a absorção. Em um esquema simplificado mostramos na Figura 2.2 o processo da transição óptica. Obedecendo a regras de seleção [47] e o princípio de exclusão de Pauli [47], quando um elétron absorve radiação eletromagnética ($\hbar\omega$) ele é promovido de um estado/nível de energia E_i para outro final de energia E_f , como mostrado na Figura 2.2.

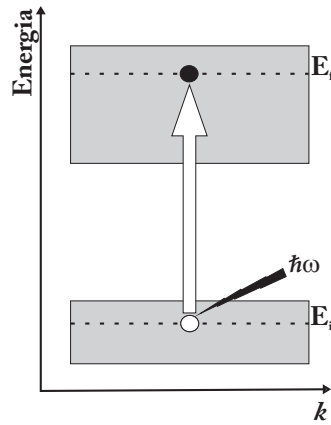


Figura 2.2: Absorção óptica entre bandas. Um fóton de energia $\hbar\omega$ é absorvido por um elétron. Do estado inicial, na banda de valência, E_i , o elétron é promovido para o estado final na banda de condução, E_f , como mostra a seta vertical referente a transição óptica.

A incorporação de energia $\hbar\omega$ deve ser igual à quantidade $E_f - E_i$ para não violar o princípio fundamental da conservação da energia. Existe uma faixa contínua de estados eletrônicos no interior das respectivas bandas, representadas pela área retangular em cinza da Figura 2.2. Qualquer transição nesse intervalo contínuo de frequência é possível. O intervalo contínuo é determinado pelos limites das bandas participantes e contrasta com o espectro de absorção com linhas discretas de um átomo isolado.

Os processos ópticos também dependem da forma como o elétron sai de uma banda para outra. Há uma diferença importante entre os materiais semicondutores no que diz respeito às posições dos mínimos das bandas de energia, como exposto na Figura 2.3. O material é dito ter *gap* direto se

o topo da banda de valência e o mínimo da banda de condução ocorrem no mesmo valor de vetor de onda k . Em uma transição direta, o vetor de onda para o elétron no estado inicial \mathbf{k}_i não muda significativamente quando comparado com o mesmo vetor de onda no estado final \mathbf{k}_f , pois o momento do fóton é pequeno quando comparado ao momento do elétron e do buraco. Portanto, para a conservação do momento cristalino o vetor de onda do fóton \mathbf{k} é desprezível comparado ao do elétron:

$$\hbar\mathbf{k}_f - \hbar\mathbf{k}_i = \hbar\mathbf{k} \implies \mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i . \quad (2.6)$$

Se o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência ocorrem em valores de k diferentes na zona de Brillouin, o material é dito possuir um *gap* indireto. Embora essa configuração não seja prejudicial ao processo de absorção, ela dificulta sobremaneira o processo posterior de emissão luminosa. Isso porque o elétron não pode emitir simples e diretamente um fóton sem passar por estados intermediários e transferir momento para a rede cristalina. Portanto, para que a energia e o momento sejam conservados, tal transição deve envolver um fóton de energia $\hbar\omega$ e também um fônon q de energia $\hbar\Omega$ e vetor de onda \mathbf{q} . Da conservação de energia temos que:

$$E_f = E_i + \hbar\omega \pm \hbar\Omega , \quad (2.7)$$

enquanto a conservação do momento cristalino fica:

$$\hbar\mathbf{k}_f = \hbar\mathbf{k}_i \pm \hbar\mathbf{q} , \quad (2.8)$$

onde deve-se considerar a possibilidade tanto de absorver (+) quanto de emitir (-) o fônon e, com isso, podemos esperar que o vetor de onda do elétron mude significativamente.

A maioria dos semicondutores dos grupo III-V possui *gap* direto (GaAs, InAs, InP, InGaP), porém os de *gap* indireto também existem (GaP, AlP, AlAs). Um importante parâmetro para a absorção óptica é a densidade de estados $g(\hbar\omega)$ disponível aos portadores que, na energia do fóton, leva em consideração a distribuição dos estados inicial e final do elétron. Como o

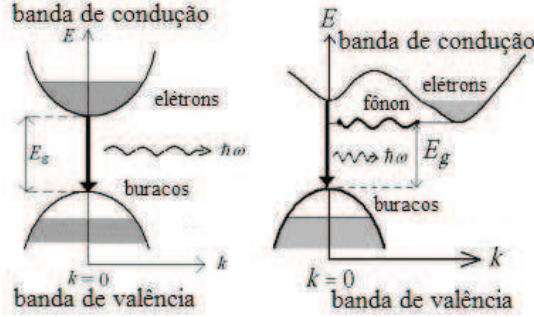


Figura 2.3: Representação esquemática das transições entre bandas: *gap* direto (esquerda) e *gap* indireto (direita).

interesse está em $E = \hbar\omega$, a densidade de estados pode ser escrita da seguinte forma [45]:

$$\begin{aligned} \hbar\omega < E_g, \quad g(\hbar\omega) &= 0, \\ \hbar\omega \geq E_g, \quad g(\hbar\omega) &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} \right)^{3/2} (\hbar\omega - E_g)^{1/2}, \end{aligned} \quad (2.9)$$

onde μ é definido como sendo a massa reduzida do elétron e buraco de acordo com:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}, \quad (2.10)$$

com m_e^* e m_h^* sendo as massas efetivas¹ do elétron e buraco, respectivamente.

2.2.2 Éxciton

A absorção de um fóton na transição óptica entre bandas de um semicondutor cria um elétron (e) na banda de condução e um buraco (h) na banda de valência. As cargas opostas das partículas criadas na mesma região do espaço levam naturalmente a uma interação de Coulomb. O éxciton pode ser concebido como um pequeno sistema hidrogenóide onde elétron e buraco encontram-se em órbita estável ao redor um do outro.

¹A massa efetiva do elétron (buraco) está relacionada à derivada segunda da relação de dispersão de energia no mínimo (máximo) da banda de condução (valência).

Esta interação atrativa aumenta a probabilidade de formação do par elétron-buraco. O estado neutro da ligação do par é denominado *éxciton*. Se imaginarmos o sistema mais simples, o *éxciton* pode ser concebido como um pequeno sistema hidrogenóide onde elétron e buraco estão estavelmente em órbita ao redor um do outro. São observados em vários materiais cristalinos e moléculas, basicamente de dois tipos: *éxciton* de Wannier-Mott, como pode ser visto na Figura 2.4 (a) e *éxciton* de Frenkel, Figura 2.4 (b) [45]. O primeiro, também chamados de *éxciton* livre, é principalmente observado em semicondutores enquanto que o segundo, também chamado de *éxciton* ligado, é mais comum em isolantes e cristais moleculares.

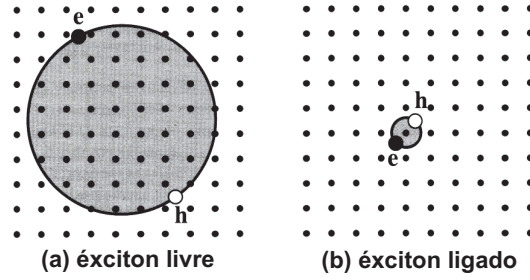


Figura 2.4: Esquema do par elétron (e) e buraco (h) ligados: *éxciton* livre (a) e *éxciton* ligado (b) [45].

A Figura 2.4 (a) mostra que o raio da órbita do par e-h no cristal pode compreender vários átomos, onde os estados são deslocalizados, podendo se moverem livremente pelo cristal (justificando a nomenclatura *éxcitons* livres). Já na Figura 2.4 (b), por outro lado, temos um caso onde o raio do *éxciton* é muito pequeno, sendo comparável ao tamanho da célula unitária. Isto torna os estados que estão fortemente ligados aos átomos ou moléculas específicas (justificando a nomenclatura *éxcitons* ligados). Estes são menos móveis do que *éxcitons* livres e têm que se mover através do cristal pulando de um sítio atômico para outro (processo de *hopping* [45]).

A estabilidade no *éxciton* é adquirida quando o potencial atrativo for suficiente para se sobrepor às colisões com fônons. Uma vez que a energia máxima do fônem termicamente excitado a uma temperatura (T) é $\sim k_B T$, onde k_B é a constante de Boltzmann, a condição será satisfeita se a energia

de ligação do éxciton for maior que $k_B T$. O éxciton de Wannier-Mott apresenta uma energia de ligação típica de $\sim 0,01$ eV. Como $k_B T$ é $\sim 0,025$ eV à temperatura ambiente, éxcitons desse tipo só podem ser observados claramente em temperaturas criogênicas. Já o éxciton de Frenkel, com energia de ligação entre $\sim 0,1 - 1$ eV, é estável mesmo à temperatura ambiente.

Uma estimativa aproximada desses valores para o éxciton ligado pode ser obtida do modelo de Bohr para o átomo de Hidrogênio aplicado ao éxciton de Frenkel (ou ligado), onde elétrons e buracos se movem através de um meio de constante dielétrica ε_r . O resultado deste modelo característico do número quântico principal n é [45]:

$$E(n) = -\frac{\mu}{m_0} \frac{1}{\varepsilon_r^2} \frac{R_H}{n^2} = -\frac{R_X}{n^2}, \quad (2.11)$$

onde R_H é a energia de Rydberg do átomo de hidrogênio (13,6 eV); a quantidade $R_X = (\mu/m_0 \varepsilon_r^2) R_H$ introduzida como a energia de Rydberg do éxciton. O raio da órbita elétron-buraco é dada por [45]:

$$r_n = \frac{m_0}{\mu} \varepsilon_r n^2 a_H = n^2 a_X, \quad (2.12)$$

onde a_H é o raio de Bohr para o átomo de hidrogênio ($5,29 \times 10^{-11}$ m), $a_X = (m_0 \varepsilon_r / \mu) a_H$ é o raio do éxciton de Bohr e μ é a massa reduzida dada pela equação 2.10. Como exemplos, na Tabela 2.1 listamos alguns valores para semicondutores III-V [45]. Observa-se que o raio do éxciton em semicondutores é da ordem de 10 nm, maior que o espaçamento atômico de $\sim 0,5$ nm.

Tabela 2.1: Exemplos de valores para a energia de ligação e para o raio do éxciton livre em semicondutores de *gap* direto.

Cristal	E_g (eV)	R_X (meV)	a_X (nm)
GaAs	1,5	4,2	13
InP	1,4	4,8	12
GaN	3,5	23	3,1

2.2.3 Fotoluminescência

Após a absorção ocorre outro mecanismo físico importante para as propriedades ópticas, a emissão de luz. Quando os elétrons excitados relaxam (trocando energia via processos não radiativos) e retornam ao seu estado fundamental, existe uma quantidade de radiação eletromagnética emitida espontaneamente. Este tipo de emissão radiativa recebe o nome de luminescência e corresponde à aniquilação de pares elétron-buraco, seguida da emissão de um fóton com a energia de *gap*. O recíproco é verdadeiro, já que a absorção entre bandas equivale à criação de pares elétron-buraco. Como comentado anteriormente, o processo de emissão difere do de absorção pois depende se o material possui *gap* direto ou indireto: no último é necessário o envolvimento do fônon para conservar o momento cristalino. Na Figura 2.5 apresentamos um esquema geral do processo que ocorre quando luz é emitida de um sólido semiconductor de *gap* direto (Equação 2.6).

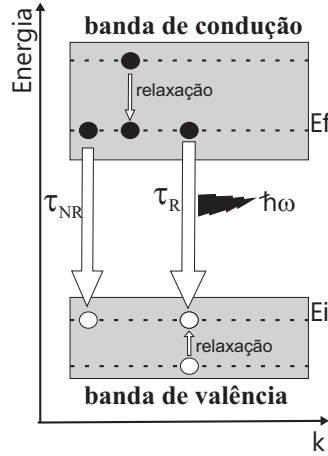


Figura 2.5: Representação esquemática da luminescência entre os quasi-níveis de Fermi (E_f e E_i) em suas respectivas bandas de condução e valência. Elétrons injetados na banda de condução após relaxarem retornam ao estado fundamental na banda de valência emitindo um fóton com taxa τ_R . Pode ocorrer uma recombinação não radiativa com taxa τ_{NR} .

Um fóton de frequência $\hbar\omega$ é emitido quando um elétron do estado excitado na banda de condução cai para um estado vazio da banda de valência.

Para que isso aconteça, deve haver a injeção prévia de elétrons que relaxam para os estados de onde a emissão efetivamente ocorre, que é o fundo da banda de condução para semicondutores ou um nível discreto excitado para átomos isolados. A relaxação para estados de menores energias em suas respectivas bandas via interação com fônons é o mecanismo responsável pelos elétrons se acumularem no fundo da banda de condução antes da recombinação. Estes processos de relaxamento acontecem em tempos muito menores que o tempo de vida médio que o elétron permanece no fundo da banda de condução antes de recombinar com o buraco. O buraco relaxa para o topo da banda de valência porque o diagrama é mostrado em função da energia do elétron, em vez da energia do buraco, de modo que a energia é zero quando o buraco está no topo da banda e aumenta à medida que se move para baixo na banda de valência. Depois que elétrons e buracos estão relaxados, respectivamente no fundo e topo de suas bandas, eles recombinam-se após um tempo característico, seja de maneira não radiativa ou emitindo fótons. Como este processo é muito rápido ($\sim 10^{-10}$ s), para uma excitação $h\nu$ constante forma-se a distribuição térmica esquematizada nas Figuras 2.5 e, principalmente, Figura 2.6 (b). Essa distribuição é caracterizada por dois níveis de quasi-Fermi distintos, um para os elétrons na banda de condução e outro para os buracos na banda de valência.

Por outro lado, emissão radiativa não é o único mecanismo pelo qual elétrons podem decair entre estados excitados até um nível fundamental. Pode existir também a forma denominada relaxação não radiativa (τ_{NR}) que, possibilita uma alternativa ao processo de retorno do elétron excitado ao seu estado fundamental, observado na Figura 2.5. Nesse caso, o elétron perde a energia de excitação via emissão de fônons ou transferindo tal energia para impurezas/defeitos. Se o processo de relaxação não radiativa ocorrer rápido o suficiente comparado com o processo de transição radiativa, uma emissão luminosa muito fraca será observada.

Existem diferentes tipos de técnicas para medir o processo de luminescência, e seus nomes usualmente indicam qual processo de excitação foi utilizado: Fotoluminescência - emissão de luz proveniente da recombinação dos portadores que foram gerados com luz; Eletroluminescência - injeção elétrica

direta dos portadores no material através de contatos elétricos e posterior recombinação; e Catodoluminescência - emissão de luz causada pela incidência de um feixe de elétrons no material. A técnica empregada neste trabalho é a Fotoluminescência (do inglês: *Photo Luminescence* - PL). Esse processo é útil para o estudo de materiais semicondutores, pois consiste em técnica não destrutiva e que não necessita de deposição de contatos metálicos. Apesar da luz emitida fornecer informações apenas sobre os níveis de mais baixa energia (E_g e níveis de impurezas), esta informação é muito relevante para a maioria dos estudos de estados eletrônicos.

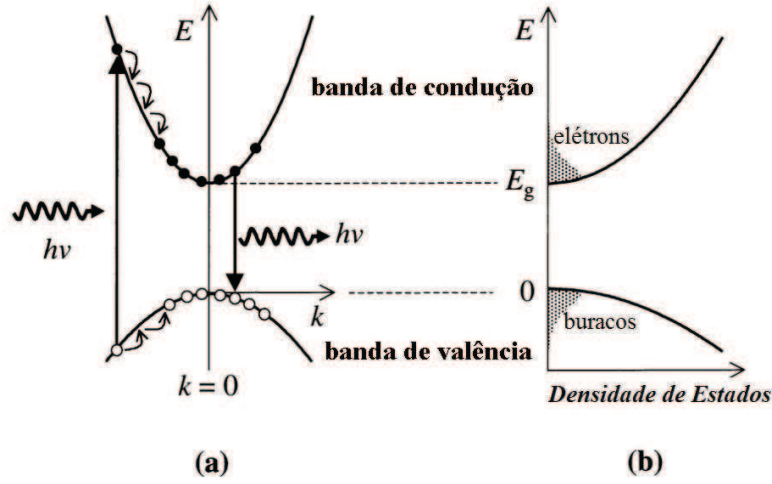


Figura 2.6: Diagrama descrevendo os processos de transições ópticas para materiais de *gap* direto [45]. (a) elétrons e buracos relaxam para o fundo de suas respectivas bandas via interação com fônons; (b) densidade de estados e níveis de energias ocupados por elétrons e buracos antes da emissão luminosa (recombinação dos portadores).

Os estados ocupados pelos respectivos portadores em suas bandas e podem ser calculados pela estatística de Fermi-Dirac [45]. O número total de elétrons acumulados na banda de condução (N_e) é determinado por [45]:

$$N_e = \int_{E_g}^{\infty} g_c(E) f_e(E) dE, \quad (2.13)$$

onde a integral começa no mínimo da banda de condução e pode ser igualado a E_g devido ao zero da escala de energia ser colocado no topo da banda de valência (Figura 2.6 (b)). A densidade de estados na banda de condução $g(E)$ é representada pela Equação 2.14 e $f_e(E)$ é a distribuição Fermi-Dirac para elétrons descrita pela Equação 2.3 (com $E_F \rightarrow E_F^c$).

$$g_c(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_g)^{1/2}. \quad (2.14)$$

Uma densidade de estados análoga pode ser obtida para buracos. A expressão correspondente à 2.13 para buracos envolve $[1 - f_h(E)]$, onde $f_h(E)$ é a distribuição de Fermi 2.3 com $E_F \rightarrow E_F^v$.

As equações acima podem ser usadas para determinar as energias de Fermi E_F^c e E_F^v para uma dada densidade de portadores. Para obter suas soluções gerais devemos recorrer a métodos numéricos. Porém, podemos simplificar as equações impondo duas importantes aproximações: baixa densidade de portadores e ausência de degenerescência. Nessa aproximação o fator +1 da Equação 2.3 pode ser ignorado e se obtém a estatística de Boltzmann:

$$f_e(E) \propto \exp \left(-\frac{E - E_F^c}{k_B T} \right). \quad (2.15)$$

A expressão análoga para $f_h(E)$ usa $E_F^c \rightarrow E_F^v$ [45].

A intensidade de luminescência depende com a frequência do espectro de emissão nesse limite de baixa densidade de portadores, e pode ser escrita como [45]:

$$I(h\nu) \propto (h\nu - E_g)^{1/2} \exp \left(-\frac{h\nu - E_g}{k_B T} \right), \quad (2.16)$$

onde o fator $(h\nu - E_g)^{1/2}$ surge da densidade de estados para transições entre bandas e o último fator surge da estatística de Boltzmann para elétrons e buracos.

A intensidade de PL descrita pela equação acima aumenta acentuadamente em E_g e cai com $(k_B T)^{-1}$ devido ao fator de Boltzmann. Portanto, veremos um espectro com pico acentuado de largura $\sim k_B T$ começando em E_g . Entretanto, no caso de temperaturas muito baixas, o espectro de emissão

se desvia do previsto pela Equação 2.16 mesmo para baixa densidade de portadores. Isto é causado pela formação de éxcitons que deixam a largura de linha do espectro mais fina e gaussiana. Veremos mais detalhes desses espectros na apresentação dos resultados.

Por outro lado, se $E_c - E_F^c$ não for muito maior que $k_B T$ o limite clássico de baixa densidade de portadores não prevalece. Neste caso é essencial usar a estatística de Fermi-Dirac (Equação 2.3) para descrever a distribuição de elétrons e de buracos. Este caso também pode ser chamado de degenerado ou como alta densidade de portadores. Assim como veremos na Figura 2.7, o limite de $T = 0$ K aliado com a alta densidade de portadores implica que todos os estados abaixo do respectivo nível de energia de Fermi estejam cheios e os estados acima dele vazios. Neste caso a energia de Fermi pode ser dada por [45]:

$$(E_F^c - E_c), (E_v - E_F^v) = \frac{\hbar^2}{2m_{e,h}^*} (3\pi^2 N_{e,h})^{2/3}. \quad (2.17)$$

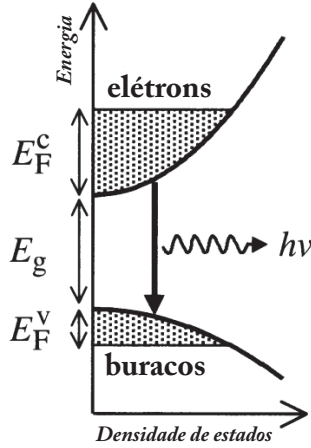


Figura 2.7: Esquema do número de ocupação na banda de valência e de condução no limite degenerado em $T = 0$. Elétrons e buracos têm energias de Fermi respectivamente separadas E_F^c e E_F^v determinadas pelo número de portadores em cada banda [45].

Com isso, temos as recombinações elétrons-buracos de qualquer estado onde haja um elétron na banda de condução e um buraco na banda de

valência. Podemos pensar em um “tamanho” para a banda de emissão do fóton $h\nu$ como sendo $E_g + E_F^c + E_F^v$. À medida que a temperatura aumenta a função de Fermi-Dirac permite maiores probabilidades de ocupação em torno das energias de Fermi e espera-se observar a emissão $E_g + E_F^c + E_F^v$ aumentar sua energia (em conjunto com um alargamento assimétrico para altas energias).

2.2.4 A energia de *gap* e a dependência com a temperatura

É amplamente conhecido na literatura que a energia de *gap* dos materiais semicondutores apresenta uma variação característica com a temperatura ($E_g(T)$) [77, 86, 87, 85, 88, 89]. Esta dependência foi estudada para quase todos os semicondutores por meio de técnicas ópticas (absorção, refletividade e PL, principalmente), formando uma grande base de dados experimentais nas décadas de 50 a 70 [90]. Uma forma totalmente empírica de descrever tais resultados foi proposta por Varshni [77], através da proposta apresentada na Equação 2.18, que apresenta predomínio de um termo quadrático quando em baixas temperaturas ($T \ll \Theta \mapsto E_g \propto T^2$) e domínio de um termo linear para altas temperaturas ($T \gg \Theta \mapsto E_g \propto T$):

$$E_g = E_0 - \alpha T^2 / (T + \beta), \quad (2.18)$$

onde E_g é a energia de *gap*, E_0 é a energia de *gap* para 0 K, α e β são parâmetros empíricos. Em princípio, α representa $-\frac{dE_g(T)}{dT}$ e β não possui um significado bem definido; poderia estar relacionado com a temperatura de Debye (Θ)² mas isso não foi comprovado experimentalmente. A expressão 2.18 reproduz relativamente bem a parte de alta temperatura porém por muitas vezes falha na descrição na região de $T \rightarrow 0$, conforme pode ser visto na Figura 2.8 [86].

Com o intuito de descrever melhor $E_g(T)$ e, ao mesmo tempo, oferecer uma representação baseada em mecanismos físicos mais sólidos, Viña *et al.*

²Parâmetro não estrutural que está relacionado com as vibrações da rede, fornecendo informações de quão rígida é a rede à vibração térmica desses átomos ligados.

[85] apresentam uma proposta de descrever a dependência $E_g(T)$ baseada na contribuição da população de fônons do material de acordo com a temperatura, usando a estatística de Bose-Einstein:

$$E_g(T) = E_B - a_B \left[1 + \frac{2}{\exp(\Theta_B/T) - 1} \right], \quad (2.19)$$

onde $E_g(T = 0) = E_B - a_B$ é a energia de *gap* em $T = 0$ K, a_B representa a intensidade de interação elétron-fônon; $\Theta = \hbar\omega/k_B$ é a temperatura que representa a energia média efetiva dos fônons. Observa-se um comportamento linear para altas temperaturas ($T \gg \Theta$), como no caso anterior. Por outro lado, a baixas temperaturas ($T \ll \Theta$), o comportamento representativo da curva é um platô ($E_g(0) - E_g(T) \rightarrow \alpha\Theta \exp(-\Theta/T)$), como apresenta a Figura 2.8 [86]. O resultado é uma diferença qualitativa entre os modelos 2.18 e 2.19 nesse regime de baixas temperaturas. Na Figura 2.8 [86], pode-se comprovar que a curva do primeiro (2.18) passa acima dos dados experimentais enquanto a curva do segundo (2.19) passa abaixo dos mesmos dados (platô). Esta diferença de comportamento era conhecida dos pesquisadores da época mas foi identificada formalmente por Pässler em 1997, como será comentado abaixo.

Outro modelo proposto para descrever mais adequadamente a dependência $E_g(T)$ é o de Pässler [86, 87]. A abordagem desse autor foi supor que a função espectral dos fônons seria uma função polinomial (lei de potência), em contraste com o que foi assumido no modelo anterior (função singular para Viña). Expandindo os cálculos ele chegou à seguinte expressão:

$$E_g(T) = E_{gp}(0) - \frac{\alpha_p \Theta_p}{2} \left[\sqrt[p]{1 + \left(\frac{2T}{\Theta_p} \right)^p} - 1 \right], \quad (2.20)$$

onde $E_g(T) = E_g(T = 0)$ é a energia de *gap* a 0 K, α_p ³ representa a inclinação de $E_g(T)$ para $T \rightarrow \infty$, e Θ_p ⁴ é o parâmetro empírico relacionado a energia dos fônons em temperaturas devido a uma frequência de corte ω_0 da função espectral [86]. O último parâmetro, p , relaciona-se diretamente com o grau

³ $\alpha_p \equiv - \left(\frac{dE_g(T)}{dT} \right)_{T \rightarrow \infty}$
⁴ $\Theta = \Theta_p \left(1 - \frac{1}{2}\rho \right)$, $\Theta_p = \frac{\hbar\omega_0}{k_B}$

do polinômio da função espectral, e segundo a sugestão de Pässler deve ser ajustado junto com os outros três para uma representação apropriada da curva $E_g(T)$. Segundo o argumento deste autor, a expressão 2.20 continua a relacionar um de seus parâmetros à temperatura de Debye do material (Θ_ρ é proporcional a Θ_D), mantendo um suporte físico para seu modelo. Com essa nova proposta, Pässler mostrou que seria possível representar com grande concordância os melhores dados de $E_g(T)$ conhecidos na época [86]. A Figura 2.8, do artigo original, mostrou claramente que o modelo de Varshni desvia para mais altas energias quando $T \rightarrow 0$ e que para a mesma região ($T < 50$ K) o modelo de Viña subestima os valores experimentais. Fica claro pela Figura 2.8 que os dados são muito bem representados pela Equação 2.20, principalmente em baixas temperaturas. Entretanto, devido à expressão relativamente complicada em 2.20, em trabalho posterior Pässler [87] mostrou que seria possível representar os mesmos dados experimentais (em materiais bulk) utilizando uma mistura de sua expressão para polinômio de grau 1 com a função espectral singular de Viña:

$$E_g(T) = E_{g\rho}(0) - \frac{\alpha_\rho \Theta_\rho}{2} \left[\frac{\rho}{2} \left(\sqrt[4]{1 + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{4T}{\Theta_\rho} \right)^2 + \left(\frac{4T}{\Theta_\rho} \right)^4} - 1 \right) + (1 - \rho) \left(\coth \left(\frac{\Theta_\rho}{2T} \right) - 1 \right) \right], \quad (2.21)$$

onde $E_g(T) = E_g(T = 0)$ é a energia de *gap* a 0 K, α_ρ ⁵ representa a inclinação de $E_g(T)$ para $T \rightarrow \infty$, e Θ_ρ ⁶ sendo o parâmetro empírico relacionado à energia dos fônons em temperaturas devido a uma frequência de corte ω_0 da função espectral. O parâmetro ρ indica o peso de cada uma das contribuições [87, 88] correspondendo à função espectral linear ($\rho \rightarrow 1$) dos fônons acústicos, ou também a uma função espectral singular ($\rho \rightarrow 0$) dos fônons ópticos. Comparando as eqs. 2.21 e 2.19 vemos que tomar $\rho = 0$ leva à expressão de Viña.

⁵ $\alpha_\rho \equiv - \left(\frac{dE_g(T)}{dT} \right)_{T \rightarrow \infty}$
⁶ $\Theta = \Theta_\rho (1 - \frac{1}{2}\rho)$, $\Theta_\rho = \frac{\hbar\omega_0}{k_B}$

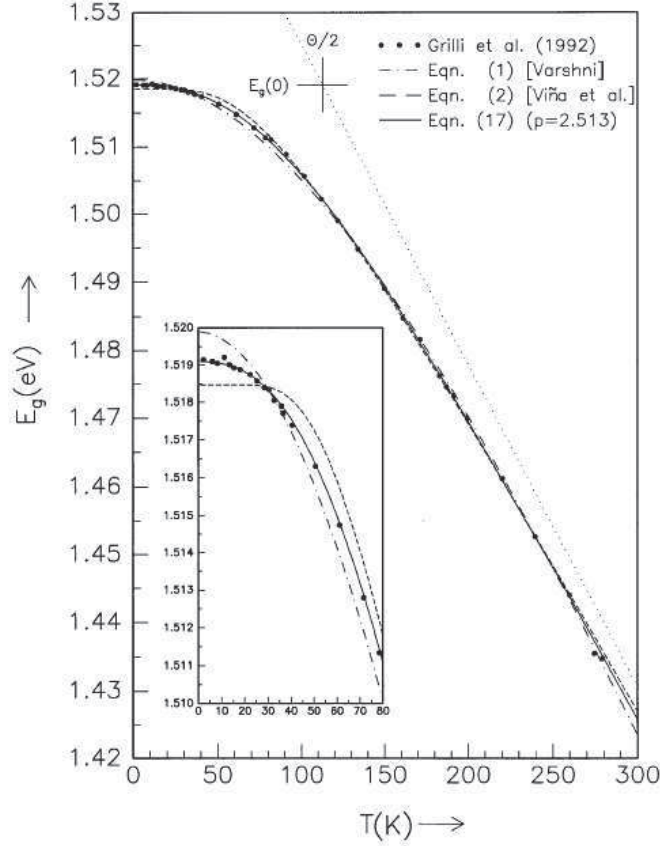


Figura 2.8: Comparação entre modelos que representam a dependência $E_g(T)$ para o GaAs [86]. O gráfico inserido mostra em melhor detalhe a diferença qualitativa entre os modelos de curva em baixas temperaturas. Na legenda, Eqn.1 seria a Equação 2.18 e Eqn. 2 seria a Equação 2.19.

A vantagem desta nova representação é a facilidade de implementação matemática. Como Pässler indica que esta Expressão 2.21 leva a resultados tão bons para materiais bulk como a Equação 2.20, justifica-se a utilização da primeira para realizar ajustes de curvas $E_g(T)$ em camadas de materiais semicondutores desde que sua espessura seja tal que possa ser tratada como se fosse material bulk (isto é, sem efeitos de confinamento quântico, como será comentado na seção seguinte).

2.3 Efeito da dimensionalidade reduzida

O estudo de semicondutores *bulk* (volumétricos ou massivos) foi muito desenvolvido até a década de 80, quando as técnicas de crescimento epitaxial começaram a atingir um grau de controle suficiente para iniciar a fabricação das primeiras heteroestruturas semicondutoras, dando origem aos chamados poços quânticos. Estes são compostos de uma camada de um dado material ladeada por camadas de um segundo semiconductor com energia de *gap* maior que o da camada central. Desta maneira, forma-se um poço de potencial para elétrons e buracos que os confina na camada central, justificando a nomenclatura. Podemos dizer que os elétrons num poço quântico têm seu movimento limitado em uma direção (por causa das barreiras) porém podem se deslocar no plano do poço sem restrições. O poço quântico, quando apresenta dimensões comparadas com a do raio do éxciton no material da camada central, apresenta efeito de confinamento quântico em uma direção, sendo um sistema bi-dimensional por natureza. Além de permitir a exploração de novos conceitos em Física básica, sua aplicação em dispositivos foi decisiva para a tecnologia de optoeletrônica que temos hoje em dia. Na sequência desenvolveram-se métodos para a obtenção de outras estruturas, cuja redução de dimensionalidade foi aumentada: os fios quânticos apresentam confinamento em duas direções ortogonais, enquanto que os pontos quânticos são obtidos quando os portadores são confinados nas três dimensões. Como vimos anteriormente, o raio do éxciton num semiconductor é da ordem de alguns nanômetros, o que muda consideravelmente o comportamento dessas nanoestruturas se comparadas aos materiais volumétricos. Basicamente, os materiais *bulk* têm suas propriedades determinadas quase que exclusivamente pelos átomos de seu volume, pois sua superfície contém uma fração pequena do total de átomos, e a contribuição desses átomos na superfície para as características ópticas podem ser ignoradas em primeira aproximação⁷. Ao diminuirmos o tamanho do cristal para dimensões nanométricas, o número de átomos compondo a nanoestrutura é tão pequeno que a razão número de átomos na superfície/volume

⁷Por outro lado, a Física de Superfície de qualquer material é um assunto rico e interessante, mas outras técnicas não ópticas são utilizadas para estudá-las e por isso a superfície de materiais *bulk* não será tratada aqui.

começa a ficar significativa. A nanoestruturação desses materiais permitiu que se construíssem arranjos com periodicidades muito maiores que a de planos atômicos, de maneira que os problemas básicos de mecânica quântica pudessem ser estudados experimentalmente, explorando os limites de dimensionalidades e confinamento quântico que até então eram apenas exemplos de livros-texto.

A dependência com o tamanho das propriedades ópticas em cristais muito pequenos é consequência do efeito de confinamento quântico. A estrutura desses materiais é classificada pela quantidade de dimensões confinadas. A Tabela 2.2 resume possibilidades e características do confinamento eletrônico [45].

Tabela 2.2: Possibilidades de graus de confinamento e liberdades juntamente com a forma funcional da densidade de estado para elétrons livres.

Nome estrutural	Tipo de confinamento	Dimensões livres	Densidade de estado para o elétron
Bulk	0	3	$E^{1/2}$
Poço quântico	1-D	2	E^0
Fio quântico	2-D	1	$E^{-1/2}$
Ponto quântico	3-D	0	discreta

De forma análoga à Tabela 2.2, na Figura 2.9 representamos a densidade de estados sendo modificada pelos efeitos de dimensionalidade reduzida. Os elétrons e buracos no material semiconductor bulk estão livres para se moverem em suas respectivas bandas em 3-D. Neste caso, elétrons da banda de condução podem ter qualquer energia acima de E_g e a densidade de estados é proporcional a $(E - E_g)^{1/2}$. Quando existe confinamento em uma das três direções, que é o caso de um poço, elétrons e buracos só podem se mover em 2-D. A densidade de estados nesse caso apresenta degraus para cada nível de energia quantizado. Outro efeito é que a borda da banda é efetivamente deslocada para maior energia através da energia quantizada do confinamento. Similarmente, pode-se confinar os portadores em mais uma direção. Nos fios quânticos os portadores só têm uma dimensão para se movimentar. A densidade de estados apresenta uma dependência de $E^{-1/2}$ com picos assimétricos

em cada estado quantizado. Por fim, temos o caso em que elétrons e buracos são confinados nas 3-D. Isso quer dizer que estão completamente localizados dentro de uma caixa ou ponto quântico. Como não sobram bandas contínuas para os portadores neste caso, a densidade de estado consiste numa série de funções de delta de Dirac para cada nível quantizado.

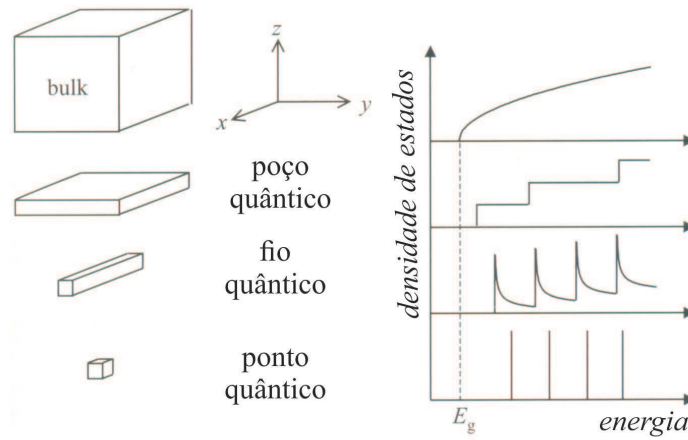


Figura 2.9: Representações esquemáticas: poço quântico, fio quântico e ponto quântico. A forma geral da densidade de estado para o elétron na banda de condução de um semicondutor varia estruturalmente em função da energia [50].

Portanto, a quantização no movimento do elétron e do buraco tem como consequência, além de mudar a forma funcional da densidade de estado, aumentar a energia da transição fundamental da estrutura através do acréscimo da energia de confinamento quântico. Os pontos quânticos, pela forma de sua densidade de estados na Figura 2.9 apresenta comportamento de átomos isolados e podem ser comparados como “átomos artificiais” cujos elétrons possuem energias discretas muito bem definidas em vez de bandas contínuas como normalmente é visto em física do estado sólido.

2.3.1 Pontos quânticos

Num ponto quântico (do inglês: Quantum Dot - QD), o movimento dos elétrons e buracos é confinado nas três dimensões, logo é apropriado se referir ao mesmo como estrutura de ordem dimensional zero (Tabela 2.2). Por causa disso, esperamos efeitos interessantes na performance opto-eletrônica de dispositivos devido à forma discreta da densidade de estados (Figura 2.9). Por exemplo, ao confinar portadores as funções de ondas se sobrepõem aumentando a eficiência da recombinação radiativa entre seus níveis de energia. Além disso, tal natureza discreta da densidade de estados reduz a facilidade de ocupação térmica dos portadores em suas bandas, sendo fundamentalmente diferente dos poços quânticos neste assunto.

Teoricamente, existem três formas esquemáticas de se representar esse tipo de estrutura: caixa cúbica, partícula esférica, e lente invertida ou calota esférica como mostra a Figura 2.10. Através desses exemplos pode-se chegar as suas principais características:

1. Espectros de energia e densidade de estados são muito similares aos de átomos isolados, com estados quantizados e espectro discreto em energia (Figura 2.9).
2. Por meio de resoluções da equação de Schrodinger, a energia de confinamento apresenta dependência $1/d^2$, onde d é o tamanho do QD.
3. O estado fundamental é único, podendo acomodar apenas dois elétrons (spin-up e spin-down) enquanto que os estados excitados podem ser degenerados.

No caso de QDs crescidos pelas técnicas epitaxiais, experimentos de microscopia eletrônica mostram que, em geral, a forma deles se aproxima mais da lente invertida ou “calota esférica”. Podemos ver um exemplo na Figura 2.11 evidenciando apenas tais nanoestruturas. Mais detalhes sobre a formação destas nanoestruturas serão apresentadas na seção seguinte.

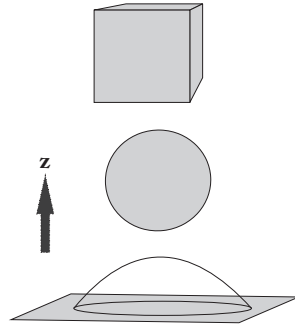


Figura 2.10: Esquema das três diferentes formas de um QD: caixa retangular, esfera e lente invertida.

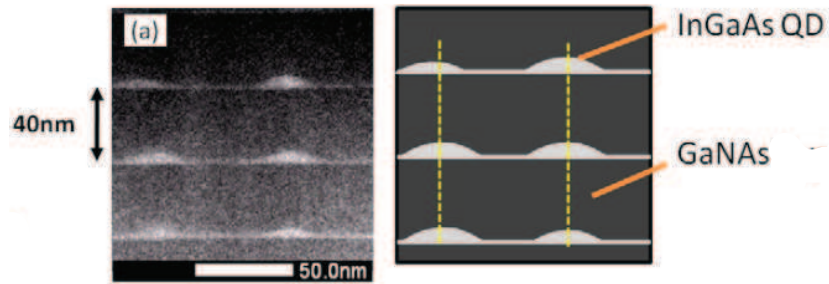


Figura 2.11: Exemplo de imagem de TEM de QDs, neste caso empilhados, crescidos epitaxialmente [31].

2.4 Crescimento de estruturas confinadas

Crescer um cristal com dimensões tão reduzidas requer técnica de produção especial. O processo nada mais é do que a deposição física dos elementos envolvidos num alto grau de controle. Existem diferentes técnicas de crescimento epitaxial que podem variar conforme o tipo de precursor (material fonte de átomos) e a fase em que os átomos a serem depositados se encontram: líquida, vapor ou molecular. A mais comum utilizada é referida como crescimento epitaxial, que pode ser compreendido como o crescimento de uma camada cristalina com a mesma orientação e estrutura cristalina exibida pela camada que serve de substrato. Neste caso, os átomos que formarão a camada utilizam como modelo as ligações químicas pendentes na superfície do substrato recriando a mesma rede cristalina. É bom ressaltar que, para ha-

ver crescimento epitaxial, algumas condições são imperativas: ausência de impurezas ou regiões amorfas sobre a superfície do cristal (compatibilidade no parâmetro de rede); e condições favoráveis (temperatura e quantidade de elemento químico) para que os átomos formem as ligações químicas corretas.

No caso onde não há diferença de estrutura e composição química entre a camada a ser depositada e o substrato, o crescimento é denominado homoepitaxial. Tanto o substrato quanto a camada epitaxial possuem o mesmo parâmetro de rede e o processo de crescimento depende exclusivamente das propriedades superficiais. Exemplos são GaAs/GaAs e InP/InP. Por outro lado, quando há diferença na composição química e/ou na estrutura cristalina, o crescimento é dito heteroepitaxial. Logo, camada e substrato podem ter ou não o mesmo parâmetro de rede e o processo de crescimento pode depender também das propriedades de bulk dos materiais envolvidos. Exemplos são InGaP/GaAs (mesmo parâmetro de rede) e InP/GaAs (com aproximadamente 4% de diferença no parâmetro de rede) [6].

Basicamente, existem três modos de crescimento durante a deposição do filme: Frank-van der Merwe (FM), Stranski-Krastanow (SK) e Volmer-Weber (VW), esquematizados na Figura 2.12 [6]. No modo FM, o crescimento ocorre camada a camada (em 2D) de maneira similar à homoepitaxia. Podemos citar como exemplo o crescimento de $\text{In}_{0,542}\text{Ga}_{0,458}\text{P}$ sobre GaAs(001). No modo SK, para os primeiros instantes de deposição, aparece uma fina camada tensionada. Com o aumento da quantidade de material depositado a espessura do filme aumenta e ultrapassa um certo valor crítico de tensão suportada na rede cristalina. Neste momento, o excesso de material começa a formar ilhas coerentes que coexistem com um filme fino chamado “camada molhante” (do inglês: *Wetting Layer* - WL), como ilustra a Figura 2.13. Tal formação de ilhas permite a camada relaxar boa parte da tensão da rede cristalina comparado com o substrato. Este é o caso dos sistemas InAs/GaAs(001) [51] e InP/GaAs(001). Já no modo VW a morfologia é caracterizada pela presença apenas de ilhas limitadas em 3D. Exemplos são as nanoestruturas InAs/GaP(001) e CdTe/Si [52].

Características como tamanho e distribuição espacial das ilhas durante o crescimento epitaxial de filmes tensionados dependem da coexistência de efei-

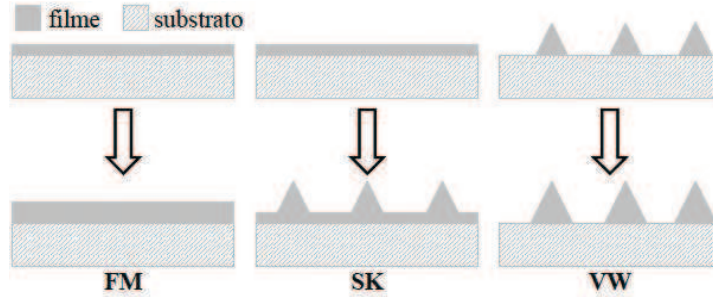


Figura 2.12: Representação esquemática dos modos de crescimento heteroepitaxial [6].

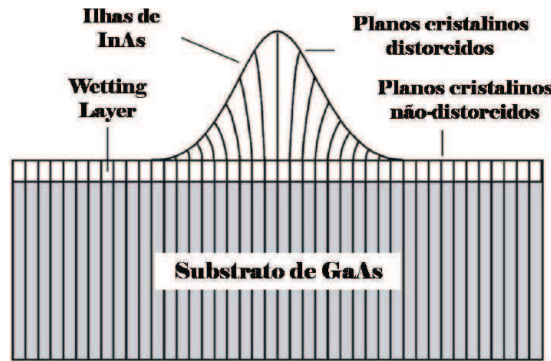


Figura 2.13: Esboço de um QD autoformado crescido no modo SK. Nesse exemplo vemos um QD de InAs crescido sobre o substrato de GaAs. A tensão na interface entre os dois materiais, provocada pela diferença de rede, dá origem ao QD de material depositado sobre a WL [53].

tos de equilíbrio ou não. Tanto isso é verdade que Ramachandran et. al. [55] mostraram experimentalmente a formação de estruturas quase 3D durante a transição de filme para ilhas 3D no sistema InAs/GaAs(001). Isso quer dizer uma maior complexidade na evolução morfológica do sistema que a prevista pelos modelos termodinâmicos [56]. Mesmo assim, alguns modelos conseguem descrever a essência do processo de formação de nanoestruturas usando somente considerações de equilíbrio termodinâmico. Embora as técnicas de crescimento sejam basicamente de não equilíbrio, diversos modelos que usam somente considerações de equilíbrio conseguem capturar a essência do processo de auto-formação das nanoestruturas [57, 58, 59, 40, 60]. Nesse caso, a

energia livre ou a energia interna por átomo, considerando que a contribuição da entropia do sistema seja desprezível, é minimizada em função da configuração estrutural do sistema. Assim, determina-se um arranjo que minimiza a energia livre para um certo conjunto de parâmetros do sistema, dentre os quais encontram-se o descasamento no parâmetro de rede e a quantidade de filme depositado.

A evolução de cada modo de crescimento depende então: da tensão acumulada no sistema (devido ao descasamento de parâmetro de rede entre filme/substrato), da relação entre as energias nas interfaces e dos processos cinéticos envolvidos durante a deposição. Basicamente temos três processos cinéticos relacionados com a técnica MBE (do inglês: *Molecular Beam Epitaxy*)⁸: deposição, difusão e dessorção, como mostra a Figura 2.14. Na deposição o átomo incidente *A* interage com a superfície cristalina se prendendo à mesma. Isto ocorre de duas maneiras: por uma interação coulombiana através de forças de Van der Waals ou por ligações químicas. Já a difusão é o principal processo de relaxação superficial dos átomos *C*, *D*, *E* e *F* da Figura 2.14. Este movimento depende das barreiras de potencial associadas às configurações locais da superfície bem como da temperatura do substrato. Por fim, a dessorção é o processo no qual o átomo *B* deixa a superfície do cristal retornando à fase vapor. Dependendo da temperatura do substrato ou da sobrepressão proporcionada pelo feixe molecular, o átomo pode romper ligações químicas e escapar da superfície antes que seja definitivamente incorporado à camada epitaxial. A probabilidade de um átomo dessorvido depositar-se novamente é praticamente nula, pois estamos falando de um processo termicamente ativo onde a difusão é favorecida.

Embora o método mais utilizado em crescimento de QDs é o SK, vale ressaltar que todas as nanoestruturas semicondutoras, independente do modo de crescimento, apresentam efeitos de confinamento quântico dos portadores e níveis discretos de energias, conforme descrito na seção anterior. Nanoestruturas semicondutoras formadas espontaneamente pelo modo SK são promissoras no desenvolvimento de dispositivos com novas propriedades ópticas

⁸Técnica de crescimento importante e que será melhor detalhada no capítulo de Metodologia Experimental

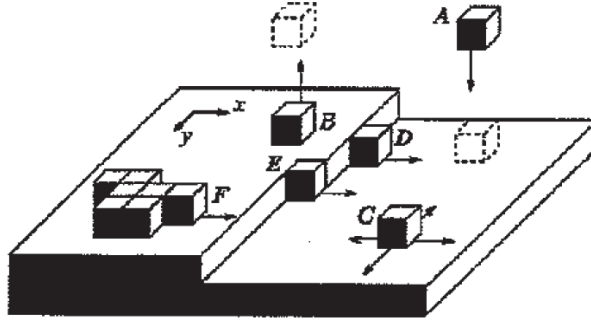


Figura 2.14: Representação esquemática dos processos cinéticos de um crescimento epitaxial [54].

e eletrônicas, embora as ilhas 3D normalmente se distribuem aleatoriamente e não possuem homogeneidade absoluta em tamanho, forma e/ou composição.

2.5 Ligas semicondutoras heteroepitaxiais

As amostras estudadas neste trabalho não são de elementos semicondutores puros, mas sim compostos cujos elementos químicos são distintos mas pertencem à mesma família na tabela periódica, definindo as ligas semicondutoras. Quando um átomo de uma determinada rede cristalina é substituído por outro cujo número de elétrons na banda de valência é o mesmo que do átomo anterior, referimo-nos a átomos isovalentes. Seria razoável pensar que alguma alteração significativa só ocorreria se a quantidade desses átomos isovalentes fosse grande o bastante para que um composto de dois elementos como, por exemplo, InP, adquirisse a forma de uma liga ternária do tipo $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}^9$. No entanto, mesmo em concentrações que não chegam a alterar drasticamente o material, átomos isovalentes podem alterar significativamente as propriedades do cristal. Essas alterações são claramente observadas quando são analisadas as propriedades ópticas desses materiais.

A Figura 2.15 ilustra o diagrama de energia do gap versus parâmetro de rede para alguns dos materiais semicondutores III-V mais comuns. As linhas

⁹Veremos que átomos de In substituem átomos de Ga e dependendo da concentração de elemento dada por x e que mudanças podem ocorrer com o material gerado.

contínuas representam ligas formadas pelos compostos binários situados nos extremos e suas composições podem ser variadas e permutadas. Exemplos de ligas ternárias e quaternárias do grupo III-V da tabela periódica são: InGaAs, InGaP, AlGaAs, InGaAsP, AlGaAsP, baseados nos semicondutores binários originais: InAs, InP, GaP, GaAs, AlAs. Outras ligas envolvendo elementos das colunas II-VI e IV também são encontradas frequentemente. Esta possibilidade de variação intencional tanto do parâmetro de rede quanto do gap é de extrema importância para o desenvolvimento da área de optoeletrônica, pois permite a fabricação de dispositivos que trabalham em diferentes faixas do espectro eletromagnético.

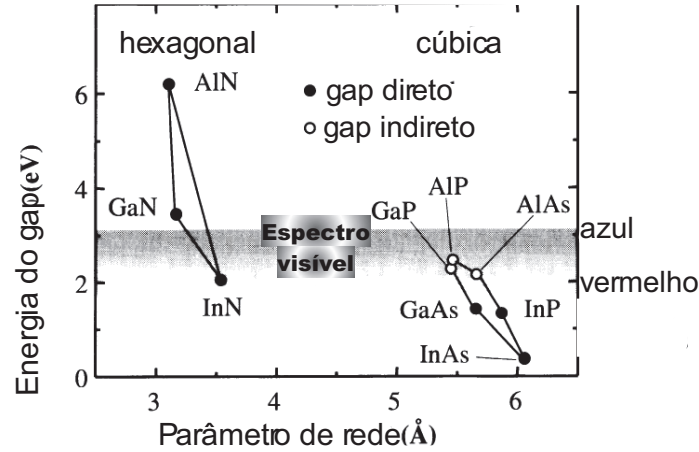


Figura 2.15: Exemplos esquemáticos de como E_g pode variar conforme o parâmetro de rede de alguns materiais semicondutores. As linhas correspondem a ligas semicondutoras formadas pelos elementos por elas conectados, além de representar E_g indireto e direto pelas cores vermelha e preta respectivamente.

Na Figura 2.15 podemos ter uma ideia da faixa de emissão desses materiais, e como a formação de ligas permite variar de maneira praticamente contínua a energia de *gap* do material, que em alguns casos pode cobrir totalmente a região do espectro eletromagnético visível. Além disso, o tipo da estrutura cristalina formada no crescimento está especificado no topo da figura. Se a heteroestrutura for à base dos elementos As e P, a cristalização se dá na forma blenda de zinco cúbica (Figura 2.16), enquanto que compostos

à base de nitreto cristalizam preferencialmente na forma hexagonal. Por fim, a possibilidade de obter heteroestruturas formadas por várias camadas semicondutoras com o mesmo parâmetro de rede ou mesma energia de gap, muda significativamente as propriedades eletrônicas que podem ser direcionadas para alguma aplicação, como é o caso dos já mencionados poços quânticos e superredes (bases dos lasers semicondutores disponíveis no mercado atualmente) [61].

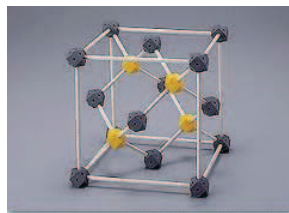


Figura 2.16: Estrutura tipo blenda de zinco formada por semicondutores III-V.

Em particular, nos últimos anos, a liga ternária InGaP crescida sobre GaAs(001) tem sido bastante aplicada industrialmente e estudada cientificamente. O InGaP tem energia da banda proibida de 1,92 eV a 300 K. A heterojunção InGaP/GaAs apresenta maior descontinuidade na banda de valência, seletividade a ataques químicos e maior velocidade de recombinação superficial. Por outro lado, a fabricação heteroepitaxial da liga nesse tipo de semicondutores III-V pode aproveitar o acúmulo de tensão em estruturas tensionadas (ou seja, que possuem materiais com diferença no parâmetro de rede) durante o crescimento epitaxial para proporcionar auto formação de nanoestruturas, também alvo de pesquisa intensa. A maioria dos compostos semicondutores III-V possui estrutura cristalina blenda de zinco, Figura 2.16, que consiste em duas sub-redes cúbicas de face centrada interpenetradas, deslocadas por $a/4$, com a sendo o parâmetro de rede. Uma das sub-redes é ocupada por átomos dos elementos do grupo III (cátion) e a outra por átomos dos elementos do grupo V (ânion). Como comentado anteriormente, é de se esperar que os átomos dos elementos do grupo III se distribuam aleatoriamente na sub-rede de cátions, enquanto que os átomos do grupo V se distribuem aleatoriamente na sub-rede do ânion. Podemos citar como exem-

plu o InGaP, onde no caso de homogeneidade de composição os átomos de In e Ga se distribuem aleatoriamente numa sub-rede enquanto que os átomos de P compõe a outra sub-rede. Entretanto, dependendo da técnica e das condições de crescimento, podemos desviar o sistema da aleatoriedade para regularidades na escala atômica. Esses desvios não são desejados do ponto de vista tecnológico pois alteram significativamente as propriedades ópticas e elétricas do material. Assim, muito esforço foi dispendido para entender estes desvios de aleatoriedade e, principalmente, como evitá-los. Discutiremos os dois principais efeitos da liga InGaP nas próximas seções.

2.5.1 Ordenamento atômico em ligas semicondutoras

O ordenamento atômico em ligas semicondutoras III-V (InGaP, AlGaAs, GaAsSb, InGaAs, entre outros) tem sido observado em amostras fabricadas através de várias técnicas de crescimento diferentes [64, 65, 66]. Este fenômeno envolve a formação de estruturas na rede cristalina que preferem certa direção cristalográfica durante o crescimento. No caso específico do InGaP crescido sobre GaAs(001) ocorre frequentemente o ordenamento do tipo CuPt_B , que consiste na formação de estruturas ordenadas/periódicas no espaço real ao longo das direções dobradas $[\bar{1}11]$ e $[1\bar{1}1]$, como indicado na Figura 2.17.

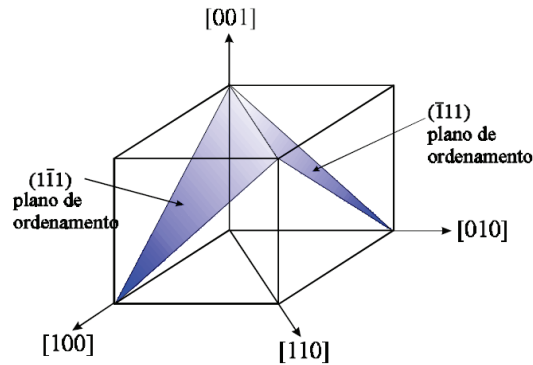


Figura 2.17: Planos que apresentam ordenamento no caso do InGaP/GaAs(001) [67].

Observações experimentais [68] e cálculos teóricos [30] mostram que a formação de uma superfície com uma reconstrução superficial tipo (2x1) é de fundamental importância para o ordenamento em InGaP. A presença de dímeros de P na superfície de crescimento, ao longo da direção $[\bar{1}10]$ causa uma tensão na camada inferior. Esta tensão favorece a formação do ordenamento tipo CuPt_B nos planos $(\bar{1}11)$ e $(1\bar{1}\bar{1})$. Desde modo, os dímeros de P^{10} causam uma compressão nos sítios do grupo III logo abaixo, que reduz seu espaçamento. Por outro lado, as vacâncias entre os dímeros de P causam uma expansão nos sítios do grupo III logo abaixo, que aumentam seu espaçamento. O Ga é menor que o In, logo a probabilidade de incorporação de Ga logo abaixo dos dímeros de P é maior que a do In. Assim, como a probabilidade de incorporação do In logo abaixo da vacância é maior que Ga, o resultado que diminui as tensões da superfície geradas pela reconstrução (2x1) é, alternadamente, ter os planos $\{111\}_B$ ricos em In mas pobres em Ga, e ricos em Ga porém pobres em In, gerando a superestrutura GaP-InP representada na Figura 2.18.

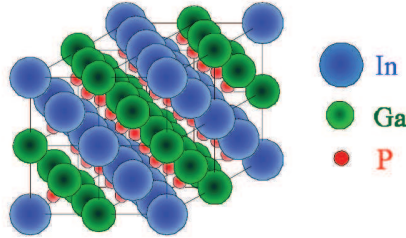


Figura 2.18: Esquema da superestrutura ordenada GaP-InP [67].

Isso pode ser inferido porque, quando medidas de difração de elétrons (TED) do espaço recíproco $(1\bar{1}0)$ foram realizadas, pontos de difração de elétrons transmitidos são observados sem a presença de reflexões extras com metade do espaçamento para a rede normal de blenda de zinco, sugerindo que o ordenamento apenas em dois dos quatros planos possíveis da família $\{111\}$ [69]. Por outro lado, se o InGaP está bem ordenado, o padrão de difração dos elétrons mostra pontos nas posições $\langle 1/2 \ 1/2 \ 1/2 \rangle_B$ relativos à difração

¹⁰Interação de átomos idênticos muito próximos.

dos planos ordenados cuja distância entre si é referente aos plano de In-P ou Ga-P, sendo o dobro da distância entre dois planos $\{111\}_B$ no espaço real. Também, como na Figura 2.19, a variação na intensidade de reflexão extra com metade do espaçamento entre os plano pode indicar a quantidade do efeito de ordenamento na amostra estudada [6].

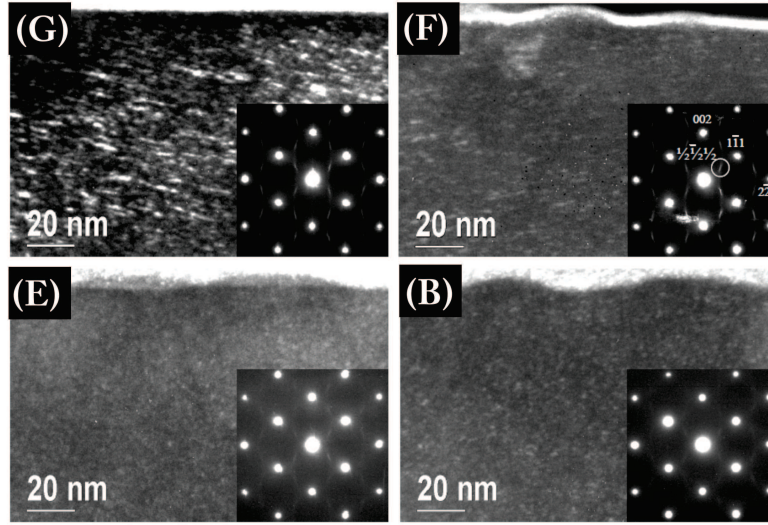


Figura 2.19: Exemplo de imagens de microscopia eletrônica de transmissão e de difração de elétrons da liga InGaP [6]. Veremos mais adiante análises ópticas dessas amostras, justificando sua nomenclatura.

Evidências experimentais [5] indicam que parâmetros de crescimento tais como temperatura, taxa de deposição, razão V/III, orientação da superfície do substrato e a presença de dopantes têm efeitos diretamente proporcionais no grau de ordenamento atômico. Além disso, é usado extensivamente na literatura que, para avaliar o grau de ordenamento, basta observar a posição relativa em energia do gap, pois uma característica marcante é que sempre há redução desse valor em sistemas ordenados [69] quando comparado ao mesmo sistema, porém com os átomos aleatoriamente dispersos como na Figura 2.20.

Embora alguns trabalhos [70, 71] mostrem a presença de regiões ordenadas dentro do InGaP com gap de energia menor, também é importante ressaltar que essas análises são para amostras sem descasamento de rede

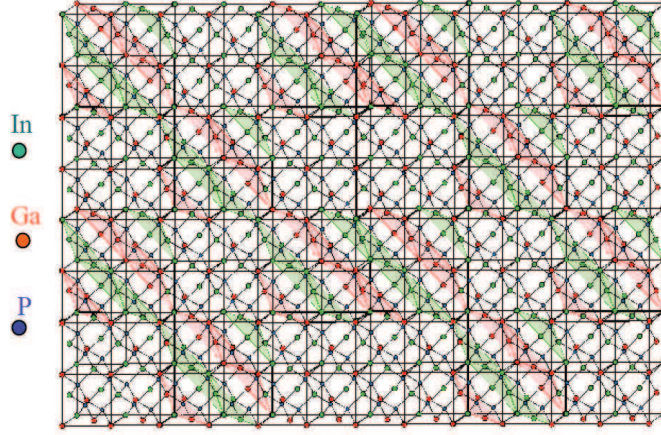


Figura 2.20: Representação esquemática dos átomos que compõem a liga InGaP [5].

com respeito ao substrato, uma vez que tanto a composição, a dopagem da camada, a tensão acumulada na camada quanto outros fatores modificam a energia de *gap*. Embora todos eles influenciem o espectro de fotoluminescência, Ribeiro et. al. [72] mostram a possibilidade de investigação desse efeito de ordenamento pelo deslocamento relativo na posição do pico da energia de *gap* em função da potência da excitação laser.

2.5.2 Modulação de composição atômica em ligas semicondutoras

Outro fenômeno que pode ocorrer em ligas semicondutoras III-V é a modulação de composição. Este consiste na variação periódica da composição química em escala nanométrica ao longo da camada crescida. Com respeito aos mecanismos responsáveis, a literatura se divide basicamente em dois grupos: no primeiro grupo [73, 33, 74, 34], os trabalhos são baseados na técnica LPE¹¹ e consideram que a modulação de composição é regida pelo mecanismo de decomposição espinodal, que essencialmente, refere-se ao processo de não equilíbrio de relaxação de fases. Quando é permitido ao sistema físico

¹¹Do inglês: *Liquid Phase Epitaxy*. Com esta técnica, obtém-se filmes cristalinos com parâmetro de rede casado com o substrato.

encontrar posições de equilíbrio para seus componentes elementares, como átomos ou moléculas, podemos observar, dentro da dinâmica do crescimento cristalino, a estabilização de fases onde existe uma ordem de longo alcance dentro da região observada. O requisito da minimização da energia livre da solução sólida leva a uma separação de fase dentro do filme. Esta separação de fase é energeticamente favorável somente dentro de uma faixa de temperatura e composição de acordo com um diagrama de fase [73], que para o caso específico do InP-GaP está mostrado na Figura 2.21 [75].

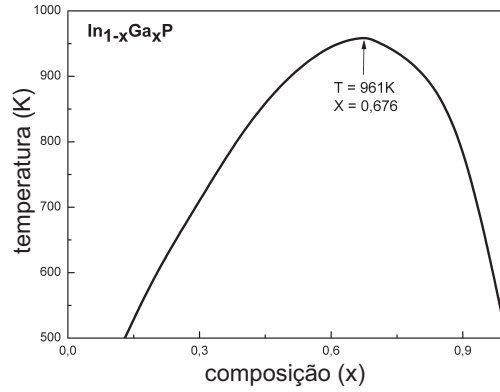


Figura 2.21: Diagrama de fase calculado [69] para a liga InGaP. A região dentro da linha representa a solução sólida com decomposição espinodal.

Trabalhos do segundo grupo [34, 35, 36, 37] consideram que a modulação de composição ocorre devido ao acoplamento entre a morfologia superficial e às variações locais de tensão dentro da camada do filme. Este acoplamento ocorre através dos mecanismos de superfície e podem levar ao crescimento instável da mesma. Dependendo do modelo, o tamanho e a mobilidade superficial dos átomos de cada elemento envolvido (In e Ga no caso do crescimento da liga InGaP) bem como o descasamento filme/substrato e as propriedades elásticas da própria camada desempenham um papel importante na dinâmica superficial de crescimento do filme.

Independente do mecanismo responsável, a modulação de composição implica em regiões com pequena diferença composicional em relação à composição média da liga. E por causa do parâmetro de rede sendo modificado de forma alternada, essa variação de tensão pode ser medida por Microscopia

Eletrônica de Transmissão (do inglês: *Transmission Electron Microscopy* - TEM) no modo de campo escuro [6]. A Figura 2.22 mostra um resultado deste modo de análise, onde os contrastes na imagem se devem principalmente às deformações nos planos cristalinos provocadas por variações locais no campo de tensão (variação da composição).

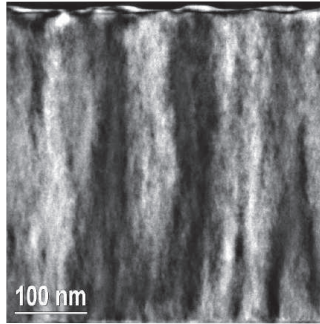


Figura 2.22: Imagem de TEM da seção transversal da amostra contendo InP/InGaP/GaAs [6]. Abaixo da base da figura temos o substrato e no topo temos os QDs de InP.

Por outro lado, sabemos da literatura [69] que essa separação de fase pode acontecer de dois modos: separação de fase lateral (quando a mesma se dá de forma perpendicular à direção de crescimento) ou separação de fase vertical (quando a mesma ocorre de forma perpendicular ao plano do substrato). A separação de fase lateral é mais comum de ser alcançada em modos de crescimentos epitaxiais e exibem características como: crescimento homogêneo, quando os elementos A , B e C da liga $A_{1-x}B_xC$ são depositados simultaneamente; melhor mobilidade no crescimento, onde elementos do grupo III A e B são depositados primeiro, seguidos do elemento do grupo V C ; crescimento de super-rede, onde compostos binários AC e BC são depositados sequencialmente. Já a separação de fase vertical, que é o caso existente na nossa liga InGaP, é vista apenas no crescimento homogêneo de ligas. Deste modo, quanto a liga for homogênea e começar com a separação de fase, os domínios mais ricos de elementos diferentes também devem ter o parâmetro de rede perfeitamente compatível com o substrato. No caso concreto do InGaP então, para haver diferença de fase entre os domínios de In e Ga deve

existir coerência mútua com o substrato. Isso quer dizer que temos um crescimento do tipo GaP sobre GaAs(001) e também InP sobre GaAs(001). É esta diferença de materiais com separação de fase coerente entre tais domínios que é muito tensionada devido à incompatibilidade dos respectivos parâmetros de rede com um único substrato.

De acordo com Zunger et. al. [69], esta discussão implica que quando há coerência com o substrato a energia de interação dos domínios constituintes aumenta, então a temperatura do chamado gap de miscibilidade¹² diminui porém não desaparece. Para o caso do InGaP, a Figura 2.21 mostra o diagrama onde abaixo de uma determinada temperatura as fases se tornam indistinguíveis [69]. Entretanto, se não houver coerência durante o crescimento, os constituintes relaxarão para um estado mais natural do parâmetro de rede. Isso reduz a energia termodinâmica do sistema e aumenta a temperatura do gap de miscibilidade. Isso justifica o que será comentado na seção de resultados mais adiante, pois procuramos um descasamento de parâmetro de rede da liga InGaP sobre GaAs para o lado rico em In do diagrama de fase da Figura 2.21, de modo a induzir a modulação de composição em nossa liga.

¹²Solução sólida completamente miscível entre si.

Capítulo 3

Material e métodos experimentais

3.1 A técnica de crescimento

As amostras estudadas neste trabalho foram obtidas através de crescimento epitaxial por feixe químico (do inglês: *Chemical Beam Epitaxy* - CBE). Esta tem um destaque especial porque originou-se na tentativa de unir as vantagens de duas outras técnicas: MBE (do inglês: *Molecular Beam Epitaxy*) e MOVPE (do inglês: *Metal-Organic Vapour Phase Epitaxy*) ou MOCVD (do inglês: *Metal-Organic chemical Vapour Deposition*), dependendo dos autores. A técnica MOVPE utiliza-se de um fluxo de gás, contendo os elementos precursores do crescimento, fluindo em grande velocidade sobre o substrato aquecido. A vantagem desse procedimento é a simplicidade na troca das fontes precursoras e o controle nos fluxos gasosos. Já a dificuldade fica por conta da impossibilidade do monitoramento do crescimento em tempo real, devido à alta pressão de trabalho durante o crescimento ($\sim 1 - 760$ torr) e consequentemente, presença de inúmeras partículas dos elementos precursores. Além disso, o fluxo de gases utilizado é extremamente grande, perigoso (por utilizar gases tóxicos e inflamáveis) e de difícil tratamento. Por outro lado, na técnica MBE, o crescimento é feito em alto vácuo ($\sim 10^{-5}$ torr), o que possibilita o monitoramento do crescimento em tempo real. Os precursores

do crescimento são evaporados de células de efusão colocadas diretamente na frente do substrato. O controle de temperatura na célula de efusão torna o sistema com resposta mais lenta comparado ao MOVPE. Porém, por se tratar de deposição física dos elementos, um alto grau de controle sobre a espessura das camadas crescidas é possível, além da diminuição na largura das interfaces entre camadas heteroestruturais. Os átomos ou moléculas atingem o substrato (mantido aquecido) na condição de fluxo molecular, ou seja, o livre caminho médio dos elementos é maior que a distância da fonte ao substrato. Isso possibilita transições abruptas na escala atômica entre diferentes camadas através da interrupção do feixe molecular. Tal feixe é formado pelos átomos ou moléculas do próprio material que constituirá a camada epitaxial.

A técnica CBE em destaque usa uma câmara de MBE, hidretos como precursores do grupo V e vapores de organometálicos para o grupo III. Com isso, melhora-se o controle dos precursores e mantém-se a possibilidade de monitoramento em tempo real. Apesar de utilizar os mesmos precursores que o MOVPE, o CBE é menos poluente devido à melhor eficiência na utilização dos materiais. O emprego de um feixe molecular de organometálicos necessita a utilização de uma célula de efusão para quebra e consequente liberação dos átomos do grupo III. Apesar do aumento da complexidade química devido à utilização de precursores não elementais, assume-se geralmente que a evolução do crescimento epitaxial por CBE é controlada pelos mesmos processos físicos considerados na técnica MBE, ou seja, deposição, difusão e dessorção principalmente dos átomos do grupo III e às vezes do grupo V.

O sistema CBE utilizado é do modelo Riber 32 pertencente ao IFGW-Unicamp. A Figura 3.1 [6] mostra o esquema geral do equipamento. Logo, para melhor compreensão do crescimento das amostras, devemos dar maiores detalhes sobre partes relevantes e procedimentos experimentais envolvidos. Assim, com base nos trabalhos anteriores [6, 5], forneceremos mais detalhes sobre o controle dos fluxos de gases, a câmara de crescimento, o controle da temperatura do substrato e a preparação do crescimento.

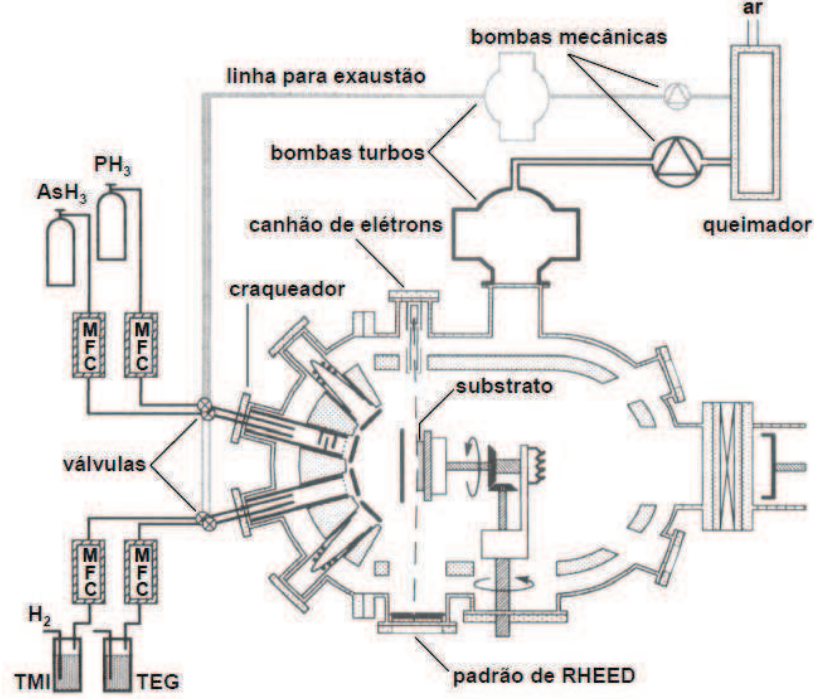


Figura 3.1: Esquema do sistema CBE do IFGW-Unicamp [6] usado no crescimento epitaxial das amostras.

Controle dos fluxos gasosos

Para precursores do grupo V são usados os gases Arsina (AsH_3) e Fosfina (PH_3). Eles passam por um controlador de pressão (que a mantém constante a 1 atm a pressão na linha) e em seguida, por um controlador de fluxo de massa com características de controle $\sim 1 - 100\%$ do fluxo máximo ($50 \pm 0,5$ sccm (do inglês: *Standard Cubic Centimeter per Minute*). Devido à estabilidade desses hidretos, antes de chegarem à câmara de crescimento eles passam por uma célula de alta temperatura denominada craqueador de baixa pressão, onde as moléculas são quebradas a uma temperatura de $\sim 1050^\circ\text{C}$. Neste processo, a decomposição é feita da seguinte maneira:



onde x é o elemento químico utilizado no crescimento.

O controle dos fluxos dos organometálicos é um pouco diferente dos hidretos. Os precursores do grupo III são oriundos dos vapores de Trietilgálio (TEG) e Trimetilíndio (TMI). Mistura-se Hidrogênio aos organometálicos puros para aumentar a pressão no fluxômetro, já que originalmente as pressões desses vapores são baixas demais para um controle direto. Neste caso, injeta-se Hidrogênio (H_2) aos Organometálicos (OGM) cujas linhas possuem controle de pressão preestabelecido de ~ 30 torr. E como esta pressão varia fortemente com a temperatura, as garrafas dos OGM são mantidas dentro de um banho térmico para minimizar esse efeito, além de reduzir prováveis variações proporcionais de temperatura entre eles. A temperatura do banho térmico é controlada em $\sim (30,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$. A mistura $H_2 + OGM$ também passa através do controlador de fluxo de massa com característica de controle na faixa de 1 – 100 % do fluxo máximo de $(20,0 \pm 0,2)$ sccm.

Os vapores organometálicos passam por uma célula de aquecimento antes de entrarem na câmara de crescimento, com temperatura mantida em $\sim 100^\circ\text{C}$. Neste caso, sua função é de evitar condensação dos gases na tubulação da linha que leva até a câmara, o craqueador não se faz necessário porque as moléculas organometálicas quebram a uma temperatura de $\sim 300^\circ\text{C}$, enquanto que a temperatura usual no substrato durante o crescimento é mantida entre $450 - 600^\circ\text{C}$. Logo, a quebra das moléculas organometálicas pode ocorrer tranquilamente na superfície do substrato.

Por fim, todo o sistema de linha possui válvulas de comutação que permite escolher o destino dos gases, tanto para AsH_3 e PH_3 quanto para $H_2 + OGM$, entre o crescimento ou a exaustão.

Câmara de crescimento

Observando o diagrama da câmara de crescimento do sistema CBE visto na Figura 3.1, temos que suas paredes internas são protegidas por uma parede dupla e oca denominada criopainel que, durante o crescimento, é mantida cheia de Nitrogênio líquido para resfriar o sistema e evitar a dessorção de moléculas da parede da câmara para a amostra. Além disso, a câmara de

crescimento possui obturadores na frente de cada injetor de material, o que possibilita a interrupção dos fluxos gasosos. Isso permite obter melhores interfaces quando camadas de materiais diferentes são crescidas. O porta-amostra ainda pode girar em torno de um eixo perpendicular à amostra para melhor homogenização do crescimento.

A distância do substrato até os injetores de materiais é de ~ 12 cm. Então, para manter o regime de fluxo molecular durante o crescimento, o livre caminho médio das moléculas de gás injetado deve ser maior que 12 cm. Com isso, teoricamente, temos nesse regime que as moléculas entram na câmara sem chocarem umas com as outras e as colisões, efetivamente, só ocorrem com a superfície do substrato. Portanto, do trabalho de tese do J. Bettini [5], temos uma pressão de $\sim 5 \times 10^{-4}$ torr e moléculas de $\sim 3\text{\AA}$ resulta no livre caminho médio de ~ 100 cm a 300 K, satisfazendo a condição acima.

Uma vez que as pressões durante o crescimento CBE são consideravelmente baixas, é possível monitorar a superfície cristalina *in situ* por difração de elétrons de alta energia por reflexão (do inglês: *Reflection High Energy Electron Diffraction*) - RHEED. Isso possibilita o estudo estrutural da superfície do filme durante o próprio crescimento. Por motivos técnicos essa ferramenta não estava disponível no crescimento de nossas amostras, o que não foi exatamente um problema pois, como veremos, utilizamos microscopia de força atômica para poder avaliar a formação ou não dos QDs.

Controle da temperatura do substrato

A medida da temperatura de crescimento no sistema CBE pode ser feito de duas formas:

1. através de um termopar atrás do porta amostras, mas sem contato físico com a amostra. Logo, o termopar não fornece uma temperatura real e sim uma referência aproximada para o monitoramento via computador;
2. através de um pirômetro infravermelho calibrado pelo ponto de fusão do InSb que é de 525°C . A energia irradiada fornece de forma indireta a temperatura de crescimento na amostra, sendo esta a maneira por nós utilizada.

Além do mais, o sistema CBE possui um computador cuja interface permite o controle automatizado de quase todo o sistema. Não são controladas eletronicamente operações como: abertura de cilindros de hidretos, organometálicos e Hidrogênio; controle de pressão de Hidrogênio da linha dos organometálicos e outras averiguações nos parâmetros de crescimento.

Preparação do crescimento

As amostras são crescidas sobre um substrato comercial de Arseneto de Gálio (GaAs). Eles são semi-isolantes (não dopados), possuem orientação (100) $\pm 0,1^\circ$, 400 μm de espessura e polimento em uma das faces. Para cada crescimento foi utilizado um pedaço de 15x15 mm² de GaAs. Esse substrato foi então colado no porta-amostra de molibdênio usando In metálico.

O porta-amostra se encaixa num carrinho que anda mecanicamente sobre um trilho e entra na câmara de introdução. Essa câmara sofre uma sequência de bombeamentos para atingir uma pressão de $\sim 10^{-7}$ torr. Após um tempo, o carrinho é levado para a câmara de transferência, onde a pressão é $\sim 10^{-10}$ torr. No momento do crescimento o porta-amostra é transferido para a câmara de crescimento por um manipulador magnético. Todas as transições entre câmaras devem seguir um ritual de abre/fecha de portas de isolamento para que o vácuo não seja quebrado, além de tomar cuidado com o manipulador magnético para não deixar o porta-amostras cair ou até mesmo bater numa porta fechada.

Por fim, os seguintes procedimentos foram adotados no início de cada dia de crescimento: circular Nitrogênio líquido no criopainel da câmara de crescimento; degasagem da célula de alta temperatura craqueadora de hidretos; estabilizar a temperatura da célula de aquecimento por onde passam os organometálicos; proceder circulação e controle da pressão de Hidrogênio nas linhas dos organometálicos; verificar os zeros dos fluxômetros de massa dos organometálicos e hidretos; ajustar a temperatura do banho térmico dos organometálicos.

3.2 Amostras

Primeiramente vamos dividir as amostras em dois grupos: o primeiro conjunto foi disponibilizado já pronto, graças à colaboração da Profa. Dra. Mônica A. Cotta do IFGW (Campinas-SP), e é oriundo de trabalhos anteriores de seu Grupo na Unicamp que inspiraram o tema desta tese [31, 6, 5]. Algumas dessas amostras foram utilizadas para demonstrar o arranjo ordenado de QDs [31], e outras amostras foram utilizadas para confirmar a nossa hipótese sobre a modulação de composição (vide seção de resultados mais à frente).

Uma ideia esquemática das amostras do primeiro conjunto pode ser obtida da Figura 3.2 onde, apesar do mesmo substrato de GaAs e liga de composição modulada de InGaP, os QDs de InP, InAs ou GaP, que são representados pelos pequenos retângulos negros, não se formam aleatoriamente, mas apresentam organização espacial conforme demonstrado por J. R. R. Bortoleto *et.al* [31]. O esquema na Figura 3.2 traz a nomenclatura das amostras deste conjunto.

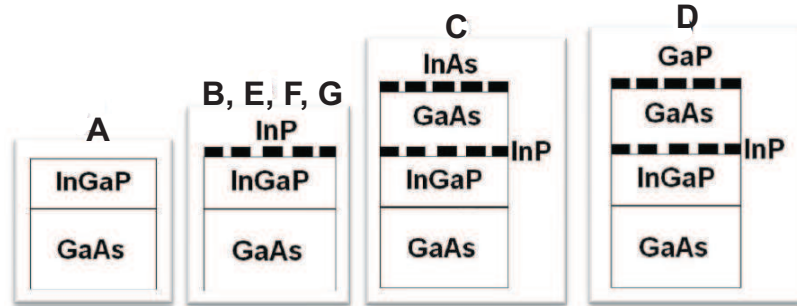


Figura 3.2: Esquema do primeiro conjunto de amostras. A ordem de crescimento é vertical partindo do substrato de GaAs. Porém, a forma escrita com as respectivas composições fica: (a) InGaP/GaAs, (b) InP/InGaP/GaAs, (c) InAs/GaAs/InP/InGaP/GaAs, (d) GaP/GaAs/InP/InGaP/GaAs.

As amostras E, F, e G, usadas para confrontar a idéia da modulação de composição, são do mesmo padrão da amostra B da Figura 3.2 acima, diferenciando apenas nos parâmetros de crescimento que provocam a modulação de composição na liga InGaP. Apesar delas não aparecem na Figura 3.2,

são indicadas na Tabela 3.1 e serão melhor comentadas mais adiante. De acordo com J. R. R. Bortoleto [6], variações controladas dos parâmetros de crescimento permitiram alterar o grau da modulação de composição vertical nestas três amostras, de modo que na amostra cuja modulação de composição vertical acontece em toda a camada da liga, denominaremos de modulação de composição total. Já para amostra cuja modulação não cruza totalmente a camada da liga, denominaremos a modulação de composição como sendo parcial, muito pouco ou nenhuma sempre com referência à liga InGaP.

Tabela 3.1: Amostras do primeiro conjunto, suas denominações, estrutura de camadas e situação da modulação de composição.

Amostra	Estrutura de crescimento	Modulação de composição
A	InGaP/GaAs	total
B	InP/InGaP/GaAs	total
C	InAs/GaAs/InP/InGaP/GaAs	total
D	GaP/GaAs/InP/InGaP/GaAs	total
E	InP/InGaP/GaAs	parcial
F	InP/InGaP/GaAs	muito pouca
G	InP/InGaP/GaAs	nenhuma

Um dos objetivos desse trabalho era realizar efetivamente o crescimento de amostras para análise óptica. Desse pressuposto, além do conhecimento da técnica do CBE o primeiro passo foi reproduzir amostras do tipo B (Tabela 3.1), pois o sistema CBE-IFGW da Unicamp faz crescimentos diversos e constantes. Assim, de trabalhos anteriores [6, 5], o crescimento da melhor liga $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ para o efeito da modulação de composição tem que ser com parâmetro de rede levemente descasado com relação ao do substrato, para o lado mais rico em In. O segundo conjunto de amostras foi então crescido na tentativa de não só reproduzir a condição de modulação de composição (usando a configuração estrutural da amostra B na Figura 3.2), mas eventualmente empilhar planos de QDs de InAsP que apresentem organização espacial (um possível arranjo tridimensional periódico de QDs). O número de amostras crescidas nesta fase do trabalho foi grande, mas a Tabela 3.2 mostra apenas um resumo dos detalhes estruturais das amostras utilizadas neste segundo conjunto com modulação de composição.

Tabela 3.2: Amostras do segundo conjunto, suas denominações e estrutura de camadas.

Amostra	Estrutura de crescimento
H	GaAs/GaAs
I	InP/InGaP/GaAs
J	InAs/GaAs/InP/InGaP/GaAs

3.3 Microscopia de força atômica

A técnica de microscopia de força atômica (do inglês: *Atomic Force Microscopy* - AFM) é usada para mapear a topografia de superfícies em escalas muito pequenas (nanômetros). A força de interação entre a ponta de prova situada na extremidade da alavanca e a superfície da amostra é o princípio básico de funcionamento desta técnica. Como na Figura 3.3, a amostra é montada sobre um elemento piezelétrico (PZT) cujo movimento muda a posição relativa entre a ponta e a amostra a fim de manter a força de interação constante. Assim, quando a ponta se aproxima o PZT move a superfície em relação à ponta fazendo varredura nas direções x e y. Em particular, o PZT move-se um número preestabelecido de passos numa direção (direção de varredura rápida) e depois um passo na direção perpendicular (direção de varredura lenta), procedimento que é repetido até completar a área da superfície selecionada (varredura por linhas).

O AFM pode funcionar em três modos diferentes para leitura da topografia: modo contato, não contato e contato intermitente. No modo contato, durante a varredura rápida do PZT, a alavanca é defletida ao encontrar variações de altura na superfície, devido à mudança na força de interação (repulsiva) entre a ponta e a superfície. Por sua vez, a deflexão da alavanca varia a posição do laser sobre o fotodetector, gerando um sinal erro¹ que realimenta o movimento vertical do PZT (modo de força constante). Os dados são gravados em uma matriz que representa a superfície da amostra.

No modo não contato, a ponta vibra próxima a superfície com a frequência

¹Diferença entre: o sinal gerado pela magnitude da interação corresponde à distância ponta-amostras e o sinal de referência dado pela inserção da ponta no regime de imagem.

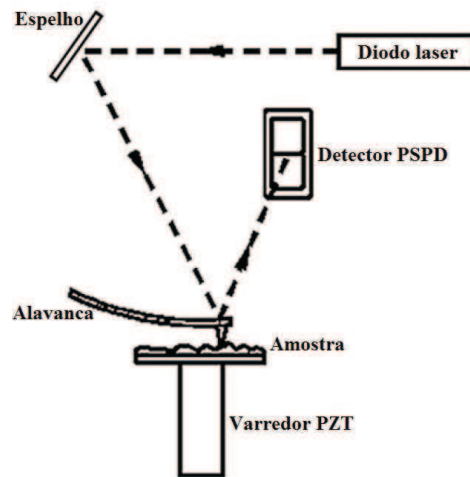


Figura 3.3: Esquema geral do AFM [81].

de ressonância da alavanca ($\sim 100 - 400$ kHz), com uma amplitude de algumas dezenas de angstroms, de forma que, movimento vertical do PZT é exigido em resposta à força de interação (atrativa) a fim de ser constante.

O modo contato intermitente é similar ao modo não contato, porém a ponta fica mais perto da superfície de modo que durante a varredura a ponta pode tocar a amostra. A topografia das amostras crescidas e analisadas nesse trabalho foram todas por modo não contato realizadas pelo microscópio da Nanosurf localizado no Laboratório Multiusuários (LaMult) do IFGW, em Campinas-SP.

3.4 Difração de raios x

As medidas de difração de raios x foram feitas no sistema de difratometria de duplo cristal existente no IFGW em Campinas-SP, já que tais medidas eram importantes no acompanhamento simultâneo com o crescimento das amostras. Como na Figura 3.4, o sistema utilizado contém um cristal monocromador de GaAs (001) para produzir um feixe altamente colimado, um detector, um colimador com fenda, e um motor de passo para controlar a rotação micrométrica por meio do computador.

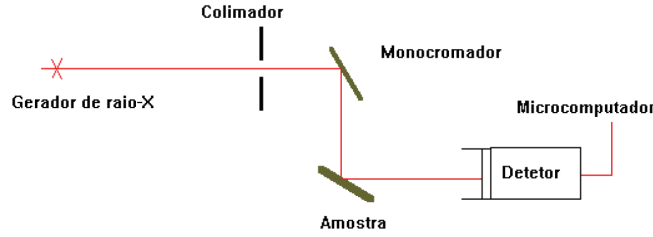


Figura 3.4: Esquema do sistema de raio-x utilizado no IFGW [5].

O gerador de raio-x opera com um anodo de Cu e ajustado para 35 kV e 20 mA, produz medidas de difração que foram efetuadas na linha $k\alpha_1$ ($1,54056\text{\AA}$) do cobre e a reflexão (400) do GaAs como referência. Através das medidas do ângulo de espalhamento, obtém-se o descasamento relativo $\Delta a/a$, onde a é o parâmetro de rede da camada $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ e Δa é a diferença entre o parâmetro de rede do GaAs por meio da equação:

$$\frac{\Delta a}{a} = -(\theta_{CI} - \theta_{CG}) \cdot \cotg \theta_{CI}, \quad (3.2)$$

sendo θ_{CI} o valor do ângulo de espalhamento da camada de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$, obtido da curva de difração de raio-x, e θ_{CG} o valor do ângulo da camada GaAs, tabelado em 0,576377 radianos.

3.5 Espectroscopia de fotoluminescência

A técnica de fotoluminescência consiste em incidir um feixe de excitação (laser) sobre uma amostra e coletar a luz por ela emitida para um espectrômetro. Como mostra a Figura 3.5, a fonte de excitação utilizada foi o laser de estado sólido com emissão contínua em 532 nm, direcionado e focalizado numa área de $\sim 7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ da amostra. Por meio do filtro de densidade neutra variável, foi possível obter potências na ordem de: $100\mu\text{ W}$, 1 mW, 5 mW, 10 mW, 50 mW e 99 mW (medidas conferidas com um medidor de potência entre o segundo espelho e a primeira lente de focalização). Desta forma, a potência de excitação foi variada entre 0,143 e $14,3 \text{ W/cm}^2$ nas amostras. A análise da luz emitida é feita por uma rede de difração com 600 linhas/mm e

blaze² em 1000 nm do espectrômetro Shamrock SR-303i. Para detecção este espectrômetro possui acoplado um CCD DV401-UV de Si com amplitude de 400 – 1000 nm, ambos da marca Andor. O sistema é totalmente controlado por computador.

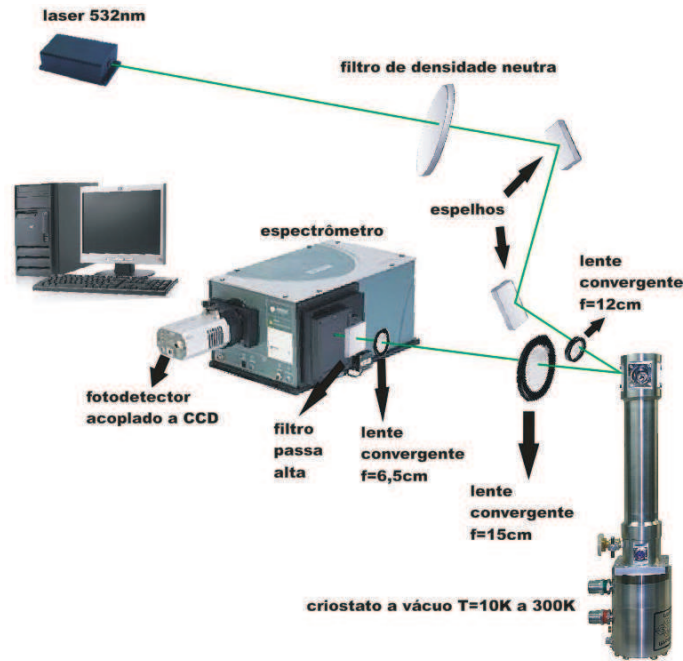


Figura 3.5: Esquema da montagem experimental utilizada no Laboratório de Propriedades Ópticas do Departamento de Física da UFPR.

Para variar a temperatura das amostras foi utilizado o criostato de circuito fechado de He, cuja refrigeração do sistema é a água. Com possibilidade de temperaturas entre $(7 - 800 \pm 0,1)$ K, as amostras são mantidas em vácuo de $\sim 10^{-3}$ torr para isolamento térmico do meio externo. A luz emitida das amostras é então focalizada para entrada do espectrômetro onde colocamos um filtro passa alta que corta qualquer possível contribuição do laser.

²Técnica de fabricação que desloca o máximo da envoltória de difração da rede para a ordem e comprimento de onda com a máxima eficiência.

Capítulo 4

Resultados e discussões

Neste capítulo vamos apresentar os resultados obtidos no período. Primeiramente vamos identificar a assinatura óptica da modulação de composição na liga InGaP, associada à organização dos QDs no plano. Em seguida, serão descritos os passos de crescimento CBE e caracterização de AFM efetuados com objetivo de reproduzir as amostras B e C.

4.1 Medidas de fotoluminescência

4.1.1 Primeiro conjunto de amostras

A primeira investigação neste trabalho foi a procura de uma assinatura óptica da modulação de composição na liga InGaP, utilizando fotoluminescência em função da temperatura e da potência de excitação (ou a equivalente intensidade luminosa). Sabemos do trabalho de tese de Bortoleto [6], que as amostras A - D apontadas na Tabela 3.1 apresentam modulação de composição, de acordo com imagens de TEM de campo escuro. As amostras de B a D além da modulação apresentam QDs de InP, crescidos sobre a camada de InGaP, com arranjo superficial organizado como investigado por Bortoleto *et.al.* [31].

O resultado das medidas de PL a 10 K em função da potência para amostra A é mostrado na Figura 4.1. Observamos claramente a presença de dois picos de PL onde, à medida que a potência aumenta, o pico de energia

mais alta de 1,83 eV passa a dominar sobre o de menor energia em 1,75 eV nos espectros. A presença de duas estruturas pode ter muitas origens, porém vamos comentar abaixo que o comportamento observado na Figura 4.1 se assemelha ao que já foi visto na literatura como sendo a indicação de presença de ordenamento atômico [69].

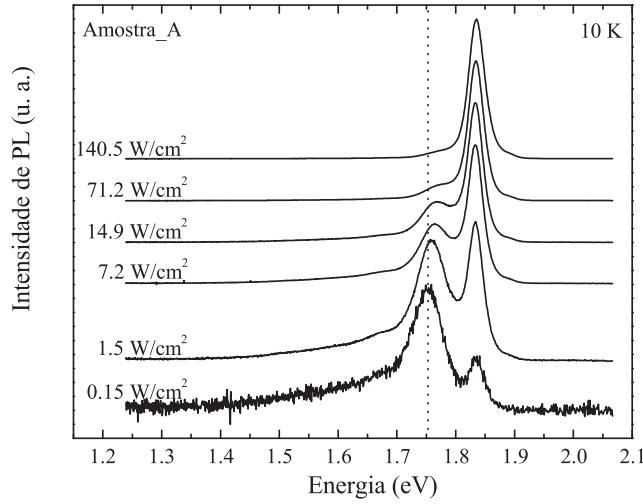


Figura 4.1: PL em função da energia de recombinação normalizados, para várias intensidades luminosas na amostra A à temperatura de 10 K.

Em acréscimo aos dois picos de PL, aquele de mais baixa energia (1,75 eV) apresenta variação de sua posição à medida que a intensidade de excitação aumenta. Neste caso, temos um deslocamento para maiores energias (vide linha tracejada na Figura 4.1), enquanto que o pico de mais alta energia, centrado em 1,83 eV, permanece praticamente constante em sua posição para o mesmo aumento da excitação. Esta característica geral já foi observada na literatura para camadas de InGaP com presença de ordenamento atômico [69, 72]; neste caso, a estrutura de menor energia está ligada à recombinação que ocorre nos domínios de ordenamento, enquanto que a banda de PL de mais alta energia representa a recombinação que ocorre nas porções da camada de InGaP sem o ordenamento (liga aleatória). Quando a temperatura

de crescimento favorece o surgimento preferencial de ordenamento atômico, usualmente a camada de InGaP apresenta apenas um pico de PL, intenso, que varia sua posição em energia com o aumento da potência de excitação [69, 72], mas em situações em que o grau de ordenamento é muito pequeno (como seria o caso das nossas amostras, crescidas em faixa de temperatura onde deveria existir muito pouco, senão nenhum ordenamento) a técnica de PL demonstra ser mais sensível que as técnicas de microscopia para identificar sua presença [72]. Neste caso, ainda se mede uma contribuição de ordenamento no espectro de PL, mas o número limitado de domínios faz com que a emissão da camada InGaP desordenada acabe dominando o espectro com o aumento da potência [72], resultado similar ao que se observa na Figura 4.1 para a amostra A.

No caso da amostra A, em virtude dos parâmetros de crescimento [6] é esperada maior contribuição da modulação de composição do que domínios de ordenamento atômico. Esse fato é consistente com os resultados da Figura 4.1 e com a interpretação acima, associando o pico de PL de mais baixa energia à recombinação via domínios de ordenamento atômico na camada InGaP.

A segunda análise importante para um estudo utilizando luminescência é realizar as medidas de PL em função da temperatura. A Figura 4.2 mostra o comportamento dos picos de PL a uma intensidade fixa de $\sim 1,5 \text{ W/cm}^2$ com o aumento da temperatura; observamos o desaparecimento do pico de 1,75 eV por volta de 50 K. Isso tem a ver com a baixa energia de ativação dos portadores associados aos domínios ordenados, quando comparado com o *bulk* do InGaP não ordenado, sendo outra característica de recombinação luminosa via domínios de ordenamento atômico [76]. Além disso, observamos o deslocamento para menores energias do pico do *gap* do InGaP não ordenado de $\sim 1,83 \text{ eV}$ com o aumento da temperatura, resultado conhecido para os semicondutores usuais [77], que é relacionado com o aumento da distância interatômica favorecida pela agitação térmica e, principalmente, devido à interação elétron-fônon uma vez que os modos vibracionais são populados progressivamente com o aumento da temperatura. Assim, numa primeira leitura dos resultados da Figura 4.2 confirmamos as identificações realizadas

anteriormente para os dois picos de PL.

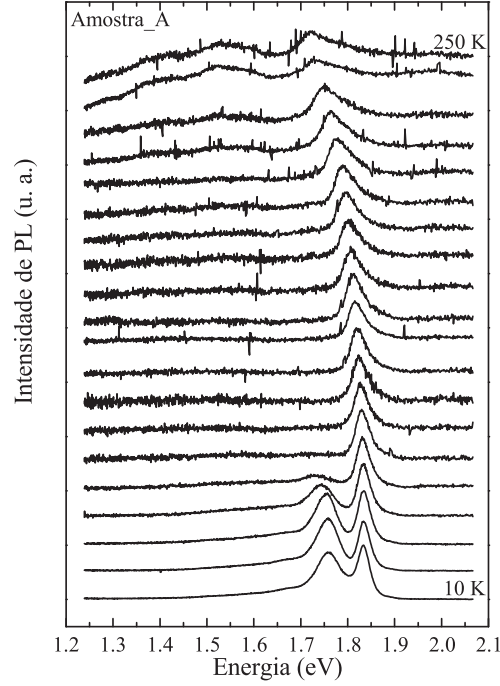


Figura 4.2: Espectros de PL da amostra A em função da temperatura, para intensidade luminosa de $1,5 \text{ W/cm}^2$.

Porém podemos analisar os espectros da Figura 4.2 de outra forma. A Figura 4.3 mostra a energia de *gap* relacionada para os dois picos de PL da Figura 4.2 em função da temperatura. O pico do ordenamento atômico desaparece entre $\sim 50 - 60 \text{ K}$, similar ao que se observa na literatura [76]. Já o pico de PL da camada de InGaP apresenta uma pequena modificação do comportamento esperado para o *gap* do InGaP com o aumento da temperatura: a energia do pico de $1,83 \text{ eV}$ primeiro aumenta ligeiramente para depois diminuir. Usualmente o comportamento esperado seria nenhum deslocamento de energia até aproximadamente $50 - 60 \text{ K}$, para então iniciar o deslocamento para baixas energias (interação elétron-fônon) que ocorre para temperaturas acima de $40 - 50 \text{ K}$. Os ajustes gaussianos dos dados da Fi-

gura 4.2 apresentam incerteza de energia que é muito pequena (as barras de erro, em vermelho, são menores que o tamanho dos pontos experimentais na Figura 4.3), de forma que esse desvio em baixas temperaturas é confiável. Também na figura, apresentamos (a título de comparação neste momento) o ajuste dos dados experimentais utilizando a expressão de Varshni (Equação 2.18); observamos que ela descreve bem o comportamento em altas temperaturas, e ressalta o desvio que comentamos na região de baixas temperaturas. Mais adiante voltaremos a comentar sobre os detalhes desse ajuste.

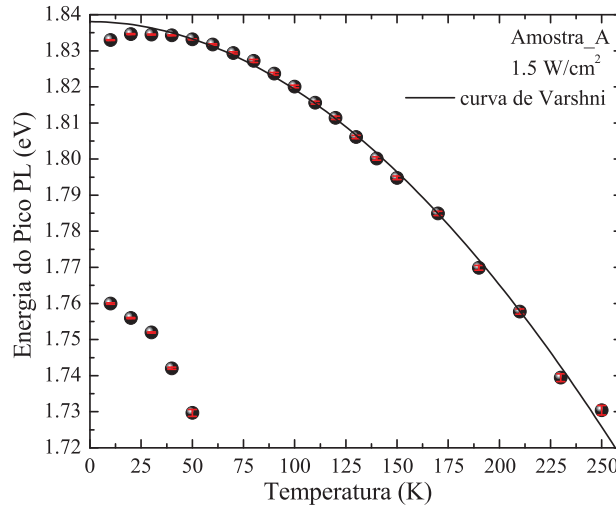


Figura 4.3: Energias dos picos de PL da amostra A em função da temperatura para 1, 5 W/cm². A curva de Varshni ajusta os dados de maior energia (*bulk* de InGaP).

Comportamento similar já foi observado em poços quânticos com interfaces rugosas por Laureto *et.al.* [78]. Nesse trabalho, os autores estudaram o efeito da rugosidade de interface na PL de poços quânticos ao controlar o grau de desordem na interface mediante variações nas condições de crescimento. Como resultado, observaram que inicialmente a energia do pico PL dos poços aumentava com a temperatura para depois seguir o comportamento convencional proposto por Varshni [77]. Um aumento na rugosidade

da interface levou a um deslocamento para maiores energias no início das medidas com baixa temperatura. Os níveis de energia dos éxcitons dependem da distância de separação entre poços quânticos, bem como da profundidade do poço; tais parâmetros também definem o potencial de confinamento na direção de crescimento (eixo z). Por outro lado, a variação química de composição nos materiais da barreira ao longo do plano perpendicular à direção de crescimento (plano xy) também leva a uma flutuação no potencial de confinamento. Os autores propuseram um modelo qualitativo para a interação dos portadores fotocriados com a flutuação no potencial de confinamento de magnitude aleatória, pois tanto a distância entre poços de, ~ 8 nm, e a composição química do material da barreira contribuem para desvio na média dos níveis de energia. Em trabalhos posteriores foi demonstrado que esse tipo de comportamento acontece em diversos sistemas semicondutores diferentes, e que a intensidade do desvio pode ser variada pelo ajuste apropriado dos parâmetros de crescimento [91, 92, 93, 94].

No nosso caso, podemos pensar que o efeito de modulação de composição química presente na camada da liga InGaP substitui a variação do material que serve de barreira para o poço. Isso porque nossas amostras possuem uma espessura de ~ 400 nm para a camada de InGaP, o que torna a influência das interfaces praticamente desprezível. Em nosso caso, os portadores estão submetidos a essas flutuações de potencial por todo o volume da camada de InGaP. Por outro lado, o trabalho de Bortoleto [6, 31] mostrou que a modulação de composição ocorre nas direções [100] e [010], formando uma rede bidimensional de lado ~ 100 nm. Isso foi verificado por imagens de TEM no modo *plan-view* [001], onde a camada InGaP da amostra B como mostrada na Figura 4.4, apresenta contrastes de duas regiões na liga indicando modulação de composição vista de cima (lembrando que já mostramos na Figura 2.22 o TEM lateral dessa amostra). Assim, as regiões de contrastes alternados representam uma pequena modulação de composição que é responsável pela variação no campo de tensão na camada InGaP e que, esquematicamente, representamos na direção z da figura. Neste mesmo trabalho foi feita uma estimativa da variação da composição em uma das amostras indicando valores entre: $\text{In}_{0,542}\text{Ga}_{0,458}\text{P}$ e $\text{In}_{0,590}\text{Ga}_{0,410}\text{P}$.

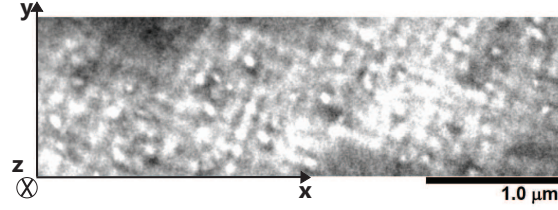


Figura 4.4: Imagem TEM em *plan – view* da camada de InGaP da amostra B [6].

Esse efeito visto na direção de crescimento z produz a variação na energia de *gap* do *bulk* do material. Assim como indicado na Figura 4.5, antes de recombinar os elétrons relaxam para um mínimo local ou, dependendo da temperatura, para um mínimo absoluto do potencial de confinamento via emissão de fônons. Com isso, a recombinação desses portadores em baixa temperatura apresentam energia um pouco abaixo da média do *gap* do material. Com o aumento da temperatura, os portadores podem progressivamente vencer as pequenas barreiras de potencial e aumentam a probabilidade de serem encontrados fora dos mínimos locais, podendo recombinar em energias maiores. Assim, com o aumento da temperatura aumenta a energia média de recombinação da PL até que para temperaturas grandes o suficiente a contribuição dos mínimos absolutos e locais é praticamente desprezível; a curva de PL vs. Temperatura volta então a apresentar o comportamento usual dos semicondutores *bulk*.

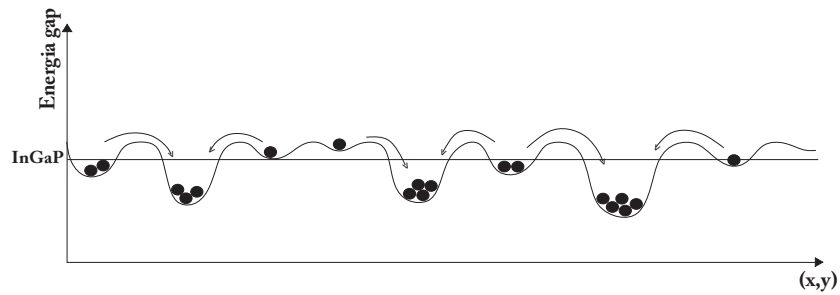


Figura 4.5: Representação esquemática da variação do potencial de confinamento. Os máximos e mínimos de energia são associados a regiões pobres e ricas em In, respectivamente.

Esse modelo proposto é consistente com os dados apresentados nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3. Um primeiro teste experimental da hipótese apresentada é realizar experimentos semelhantes (PL vs. Temperatura) para alta potência de excitação. Sob esta condição, esperamos que a energia de recombinação do InGaP, em função da temperatura, siga o padrão da relação 2.18 quando os mínimos absolutos do potencial (Figura 4.5) estiverem todos ocupados. Se a hipótese é verdadeira, a assinatura óptica da modulação de composição, dada por este comportamento anômalo da energia de PL em baixas temperaturas, deve deixar de existir. Ou seja, em baixa excitação diminuindo a energia dos portadores ($k_B T/2$) através da temperatura, fazemos com que eles fiquem presos em regiões de menor *gap*. Com o aumento da temperatura acima de ~ 30 K, eles conseguem ocupar os mínimos de maior energia e gerar um deslocamento do pico de PL para maior energia. No caso de alta potência, os portadores fotocriados em excesso preenchem os mínimos locais e absolutos e também os estados de maior energia (regiões ricas em Ga). O resultado de alta potência de excitação acaba sendo equivalente ao de alta temperatura, mesmo na região de $T \rightarrow 0$. Desta maneira, os desvios observados para menor energia em baixas temperaturas (Figura 4.3) deveriam diminuir, senão desaparecer. A Figura 4.6 mostra o resultado de medidas de PL em função da temperatura para a mesma amostra A. Vemos claramente que os dados do pico de alta energia apresentam praticamente nenhuma curvatura para menores energias, sendo reproduzidos razoavelmente bem pela expressão de Varshni (Equação 2.18), mostrando que o efeito realmente é minimizado.

Outra etapa de validação de nossa proposta consiste em realizar medidas semelhantes nas outras amostras que comprovadamente apresentam a modulação de composição na camada de InGaP: amostras B, C e D (vide Tabela 3.1).

A amostra B está esquematizada na Figura 3.2 e na Tabela 3.1, e a única diferença com a amostra A é a presença de um plano de QDs de InP sobre a camada InGaP. Entretanto, os espectros de PL mostrados na Figura 4.7 são similares aos da amostra anterior, exceto por uma banda larga em $\sim 1,725$ eV proveniente da emissão luminosa dos QDs de InP. Relembrando que nosso interesse momentâneo é a camada de InGaP, vamos nos concentrar

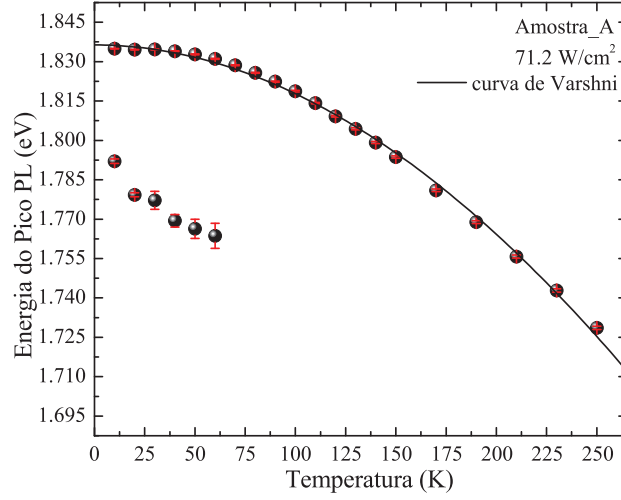


Figura 4.6: Energia de pico PL da amostra A em função da temperatura para $71,2 \text{ W/cm}^2$.

apenas na região acima de $1,85 \text{ eV}$. Pode-se observar duas bandas; a de menor energia apresenta comportamento compatível com uma recombinação luminosa dos domínios de ordenamento atômico enquanto que a de mais alta energia domina o espectro para intensidades luminosas mais elevadas, por se tratar da recombinação da liga InGaP não ordenada com maior densidade de estados, não sofrendo deslocamento com a potência como no caso da amostra anterior.

A exemplo da amostra A, a evolução dos espectros de PL da amostra B com o aumento da temperatura, mostrada na Figura 4.8, é novamente similar ao que vimos na amostra anterior: o desaparecimento do pico de menor energia em $\sim 1,875 \text{ eV}$ por volta dos $60 - 70 \text{ K}$. Tal comportamento seria esperado para baixas densidade de estados dos domínios ordenados, uma vez que a temperatura deslocaliza as funções de onda dos portadores com o aumento da energia das partículas ($k_B T/2$) [69, 76]. Além disso, observamos o deslocamento para menores energias do pico do *gap* do InGaP ($\sim 1,925 \text{ eV}$) com o aumento da temperatura, como anteriormente. Inclusive a banda

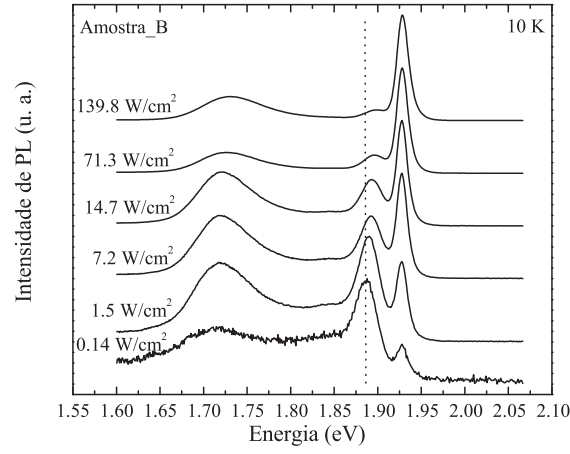


Figura 4.7: Espectros de PL da amostra B para diferentes intensidades luminosas, à temperatura de 10 K.

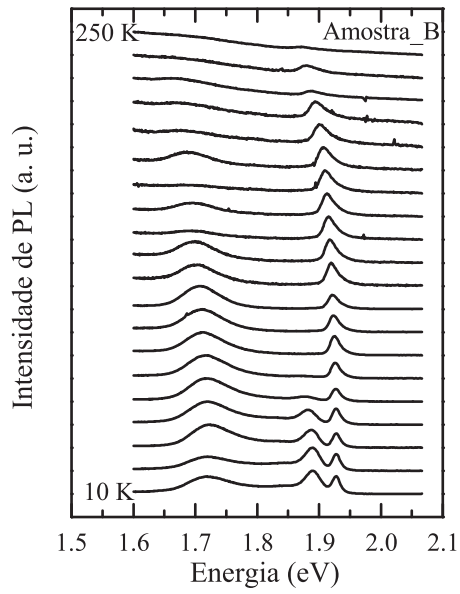


Figura 4.8: Espectros de PL da amostra B para diferentes temperaturas, sob intensidade luminosa de 1,5 W/cm².

de PL em 1,75 eV, relacionada aos QDs de InP, também apresenta resultado semelhante, característico dos semicondutores usuais, conforme comentado anteriormente. É seguro afirmar que o comportamento da estrutura de PL relacionada aos QDs reforça a interpretação da banda intermediária na Figura 4.8 como sendo originada nos domínios de ordenamento atômico da liga InGaP.

Ao graficarmos a posição das bandas de PL como função da temperatura na Figura 4.9, observamos a energia do pico de menor energia desaparecer na forma prevista do parágrafo acima, além do pico de maior energia deslocando-se com o comportamento usual para semicondutores. Entretanto, novamente verificamos um pequeno desvio para o azul para temperaturas entre 10 – 50 K, fato este que estamos associando a uma assinatura óptica da modulação de composição da camada InGaP.

Assim como na amostra anterior (Figura 4.6), a amostra B também deixa de exibir o pequeno deslocamento em energia para o azul se a medida de PL é realizada com uma potência de excitação maior. Novamente, na Figura 4.10 interpretamos que os portadores preenchem os níveis de energia mais baixos na flutuação do potencial de confinamento (modulação de composição, Figura 4.5), reduzindo sua contribuição para a forma de linha de PL devido ao grande número de portadores que recombinam a partir de energias maiores.

Os resultados obtidos com as amostras C e D são similares ao que acabamos de discutir para as amostras A e B. Assim, as Figuras seguintes apresentam medidas de PL em função da potência e de PL em função da temperatura (baixa e alta intensidade de excitação) cujos resultados se assemelham ao que já discutimos para as outras amostras. É importante notar que a amostra D apresenta o maior desvio do comportamento usual de PL com o aumento da temperatura, como mostrado na Figura 4.17, provavelmente porque durante o crescimento desta amostra em particular a variação de composição da camada de InGaP foi maior que no caso das amostras anteriores. Para ambas as amostras, o desvio para menores energias é suprimido (ou minimizado) com o aumento da potência de excitação.

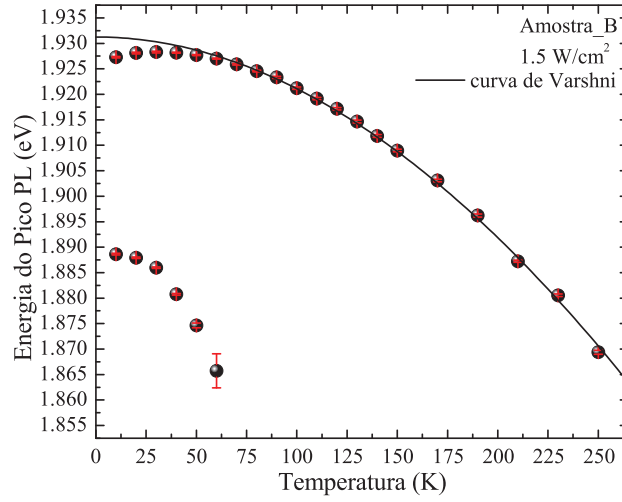


Figura 4.9: Energia dos picos de PL para a amostra B como função da temperatura, a $1,5 \text{ W/cm}^2$.

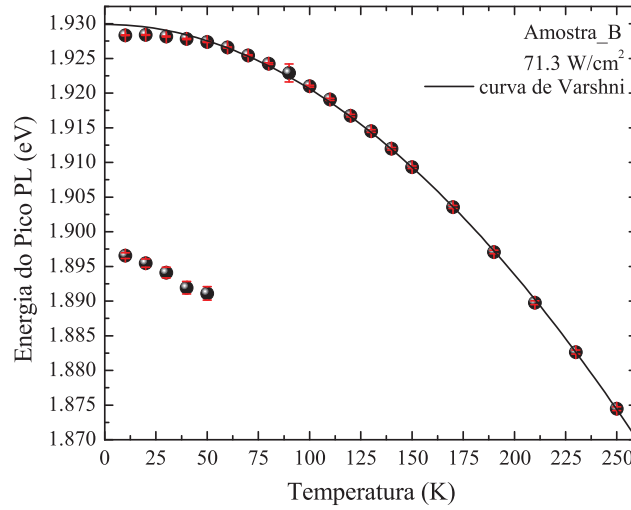


Figura 4.10: Energia dos picos de PL para a amostra B como função da temperatura, a $71,3 \text{ W/cm}^2$.

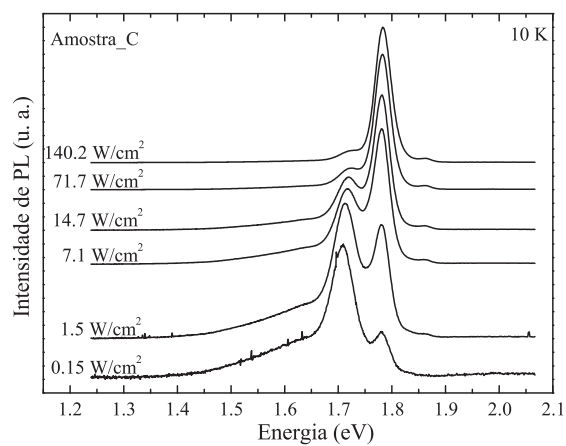


Figura 4.11: Espectros de PL da amostra C para várias intensidades de excitação à temperatura de 10 K.

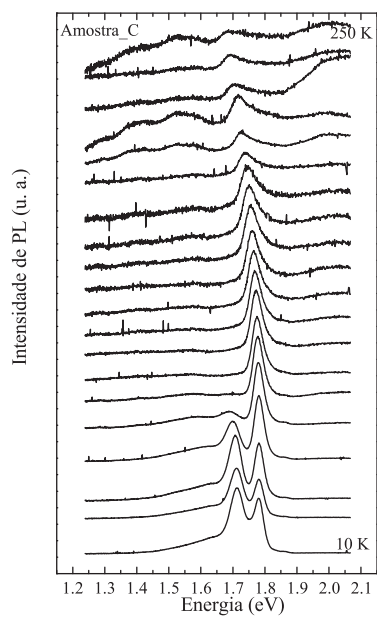


Figura 4.12: Espectros de PL da amostra C em função da temperatura, a $1,5 \text{ W/cm}^2$.

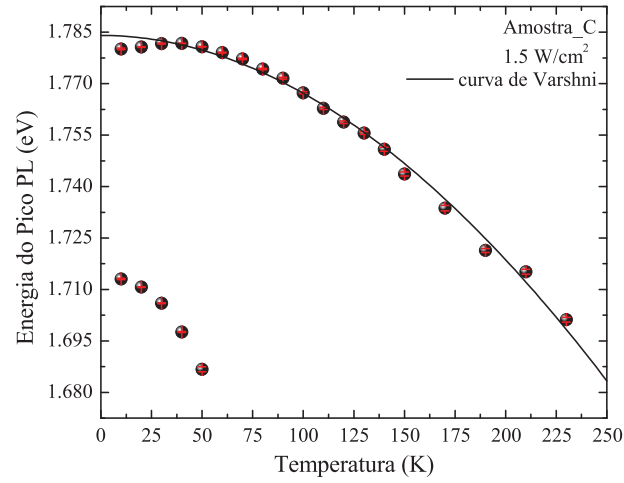


Figura 4.13: Energia dos picos PL da amostra C em função da temperatura para 1, 5 W/cm².

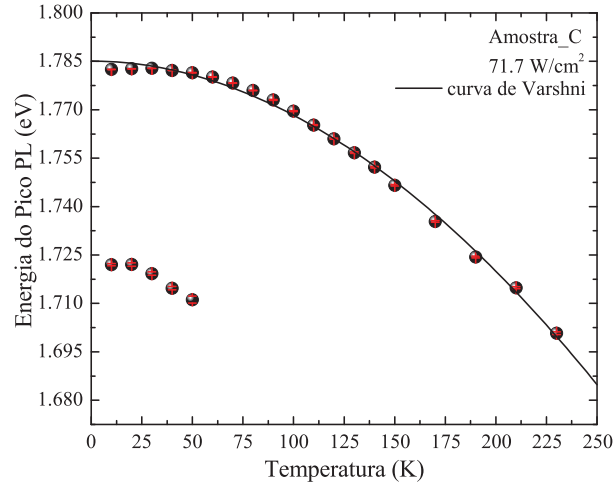


Figura 4.14: Energia dos picos PL da amostra C em função da temperatura, a 71, 7 W/cm².

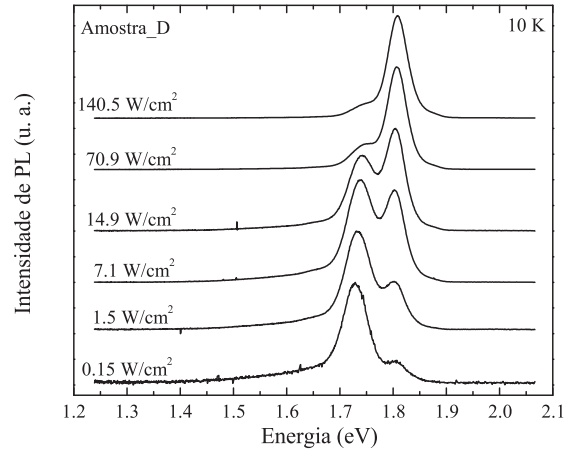


Figura 4.15: Espectros de PL da amostra D para várias intensidades luminosas, à temperatura de 10 K.

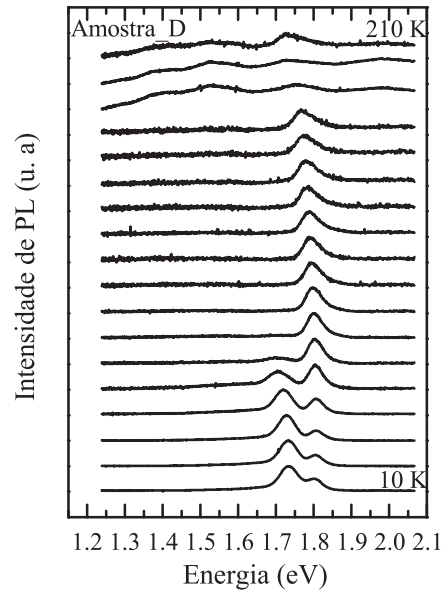


Figura 4.16: Espectros de PL da amostra D em função da temperatura para a intensidade luminosa de 1,5 W/cm².

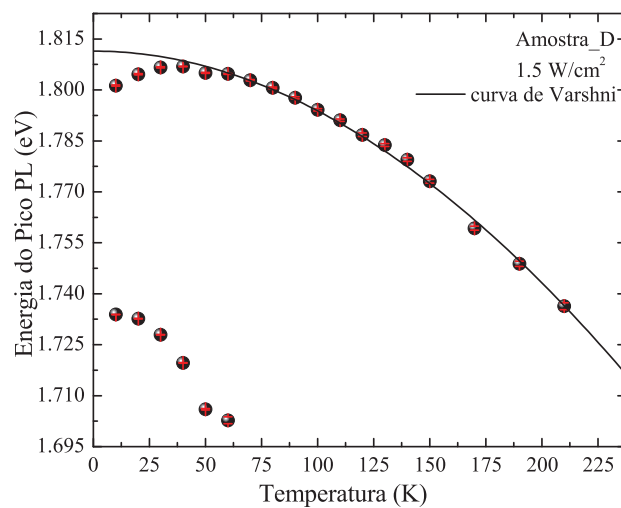


Figura 4.17: Energia dos picos PL da amostra D em função da temperatura para a intensidade luminosa de $1,5 \text{ W/cm}^2$.

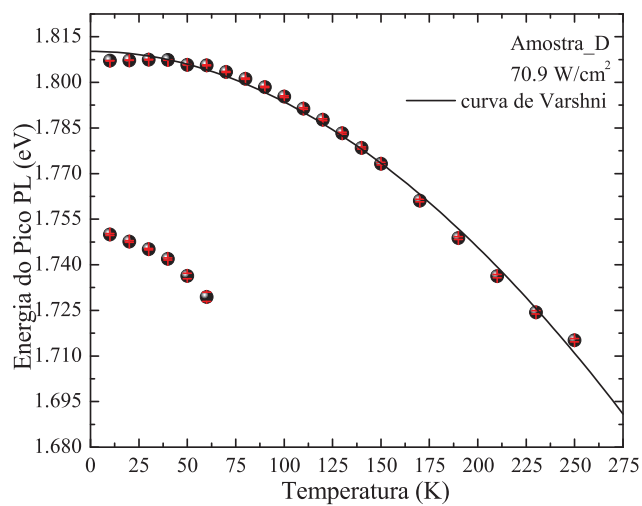


Figura 4.18: Energia dos picos de PL da amostra D em função da temperatura para a intensidade de $70,9 \text{ W/cm}^2$.

Com base nos resultados apresentados até agora, vemos que nossa hipótese funciona de acordo com o modelo proposto na Figura 4.5. O próximo teste do nosso modelo é realizar medidas em função da temperatura para amostras que não apresentam modulação de composição, que seriam as amostras E, F e G da Tabela 3.1. Para elas foi comprovado, através de medidas de TEM do trabalho de Bortoleto [6] representado pela Figura 4.19, que o efeito da modulação de composição não se estende por toda a camada de InGaP. Logo, é de se esperar que nossas medidas de PL não mostrem nenhum deslocamento do pico em energia para o azul, ou senão um deslocamento bem menor do que foi observado, mesmo que as medidas sejam realizadas em baixa potência. A Figura 4.20 mostra as energias bandas de PL em função da temperatura para as amostras E, F e G. Nela mostramos que em todas as amostras onde a modulação de composição não se estende por toda a camada de InGaP, o efeito de desvio para o azul a baixas temperaturas não é encontrado. Isso é mais uma comprovação de que nossa hipótese é plausível e este desvio para o azul seria efetivamente a assinatura óptica da modulação de composição.

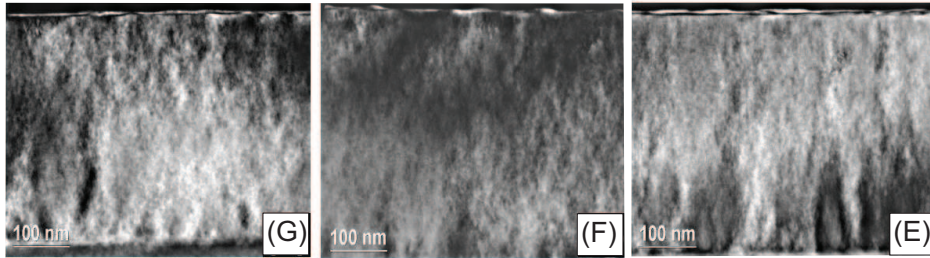


Figura 4.19: Conjunto de medidas de TEM nas amostra E, F e G mostrando que a variação da modulação de composição [6] não se estende (direção z do crescimento) por toda a camada da liga InGaP.

Como já foi comentado, a modulação de composição de forma aproximadamente colunar, paralela à direção z , é obtida dentro de uma estreita janela de temperatura (em torno de 540°C) que aumenta o *gap* de miscibilidade no crescimento (favorecendo a separação de fase; esta estrutura apresentaria flutuação de potencial similar ao da Figura 4.5. Isso é consistente com o TEM da Figura 2.22 indicando as colunas verticais na mesma direção z do crescimento. Embora haja uma concordância estrutural, será que conseguimos

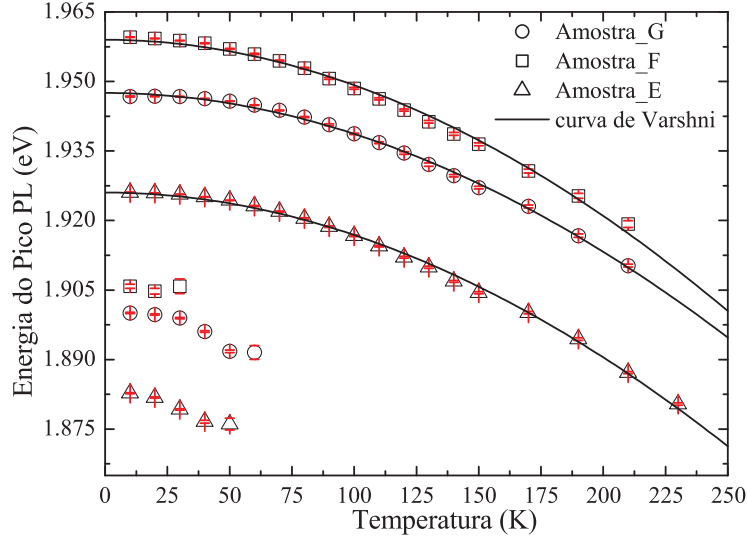


Figura 4.20: Conjunto de medidas da energia de pico PL das amostras E, F e G, como função da temperatura à intensidade luminosa de $1,5 \text{ W/cm}^2$.

extrair alguma consistência nas energias envolvidas neste comportamento da PL para baixas temperaturas? Para responder esta pergunta é interessante medir qual o desvio que os dados experimentais das amostras A, B, C, e D apresentam com respeito ao valor da energia de *gap* da camada de In-GaP sem o ordenamento. Uma maneira direta de extrair esta informação é comparar o valor da curva de Varshni calculada para cada amostra com o respectivo dado experimental a 10 K. Para tanto, a tabela 4.1 apresenta os valores dos parâmetros E_0 , α e β (equação 2.18) para todos os gráficos comentados acima. Para cada uma dessas figuras, podemos calcular a quantia $\delta E = E_g^{Varshni}(10K) - E_{PL}(10K)$, cujos valores para todas as amostras estão listados na Tabela 4.2. Voltando à Figura 4.5, interpretamos ΔE como sendo a profundidade média do potencial de flutuação que aparece pelo efeito da modulação de composição.

Tabela 4.1: Amostra, intensidade de excitação, e os parâmetros E_0 , α e β provenientes do ajuste da equação 2.18 aos dados experimentais para cada amostra.

Amostra	Intensidade (W/cm ²)	E_0 (eV)	α (eV/K)	β (K)
A	1,5	1,838	0,006	3174
	71,2	1,836	0,006	3174
B	1,5	1,931	0,003	3174
	71,3	1,930	0,003	3174
C	1,5	1,784	0,01	3174
	71,7	1,785	0,006	3174
D	1,5	1,811	0,01	3174
	70,9	1,810	0,005	3174
E	1,5	1,926	0,003	3174
F	1,5	1,959	0,003	3174
G	1,5	1,948	0,003	3174

Vemos que estes valores são da ordem de 4 a 10 meV para as amostras que apresentam a modulação de composição, enquanto que são praticamente uma ordem de grandeza menores para as amostras E, F, e G, onde a camada de InGaP não apresenta nenhum desvio significativo da aleatoriedade (camada de InGaP normal).

Tabela 4.2: Energia de *gap* por Varshni, concentração de In, ΔE conforme comentado no texto, o percentual de variação na composição de In que seria responsável pelo desvio ΔE , e largura de linha do pico de PL para as amostras (dados tomados a 10 K).

Amostra	E_g (eV)	In	ΔE (meV)	Δ In (%)	Γ_{PL} (meV)
A	1,838	0,605	4,90	0,49	24,2
B	1,931	0,536	3,83	0,38	9,31
C	1,784	0,646	3,74	0,37	30,76
D	1,811	0,625	9,90	0,99	35,45
E	1,926	0,540	0,1	0,01	10,84
F	1,959	0,517	0,68	0,07	14,18
G	1,948	0,525	0,68	0,07	12,98

Em acréscimo, a partir dos mesmos dados de energia de *gap* da Tabela 4.2 podemos calcular a composição da liga $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$, uma vez que para

esta liga ternária existem expressões empíricas conhecidas para a energia de *gap* em função da concentração de Ga [84]. Como o InP é um semiconductor de *gap* direto (Γ), enquanto que o GaP possui *gap* indireto (ponto X), é necessário calcular ambas contribuições e tomar o valor de menor energia para cada situação. As expressões são [84]:

$$E_{\Gamma} = E_{\Gamma}^{InP}(1 - x) + E_{\Gamma}^{GaP}(x) + C_{\Gamma}(1 - x)(x), \quad (4.1)$$

$$E_X = E_X^{InP}(1 - x) + E_X^{GaP}(x) + C_X(1 - x)(x), \quad (4.2)$$

onde $E_{\Gamma,X}^{InP}$ é o *gap* em 0 K, $E_{\Gamma,X}^{GaP}$ é o *gap* a 0 K, $C_{\Gamma,X}$ é um parâmetro da correção quadrática e x é a concentração de Ga. Na Figura 4.21 fazemos um gráfico destas duas expressões e verificamos que os valores experimentais de energia de *gap* para nossas amostras estão sempre no regime de *gap* direto (Γ).

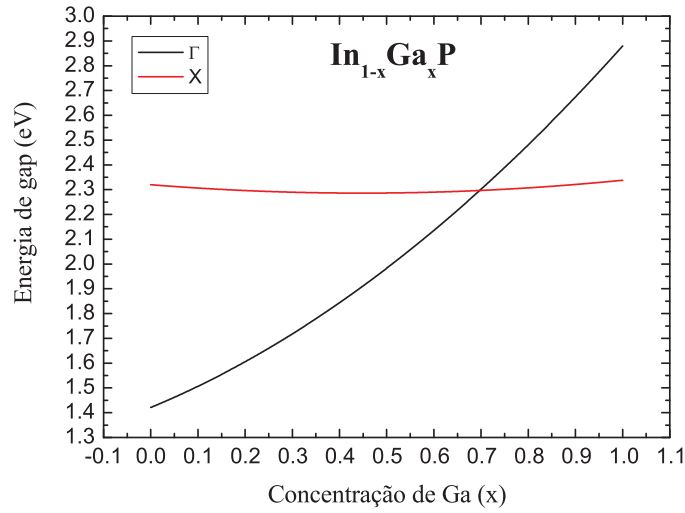


Figura 4.21: Representação da energia de *gap* em função da concentração de Ga, x , na liga $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$. Em preto, a energia para *gap* direto; em vermelho, para *gap* indireto.

Com base na Figura 4.21, utilizamos a expressão 4.1 e calculamos a concentração de In para cada amostra do nosso primeiro conjunto, valores que estão listados na Tabela 4.2. Porém o mais interessante é que esta mesma equação nos permite avaliar quanto deve ser a variação de composição da liga InGaP que levaria a uma diminuição de energia ΔE , conforme observado experimentalmente. Os resultados desta estimativa estão mostrados na quinta coluna da Tabela 4.2 e revelam dois fatos importantes: primeiro, as variações de composição são da mesma ordem de grandeza que foi medida por técnicas de microscopia eletrônica por Bortoleto [6]: de 0,4 % a 1 %; segundo, que as amostras E, F, e G apresentam valores muito pequenos, menores que 0,1 %, que estão abaixo da incerteza experimental de controle sobre a concentração de In na liga durante o crescimento epitaxial. Assim, além do comportamento da PL, as variações de concentração de In requeridas para explicar os desvios são consistentes com o que se conhece da modulação de composição nestas camadas de InGaP.

Para avaliar se há alguma influência da concentração de In na liga InGaP sobre a presença da modulação de composição, apresentamos na Figura 4.22 o ΔE experimental em função da concentração de In. Comparando os resultados para as amostras A, B e C vemos que todas apresentam $\Delta E \sim 4$ meV mas estão distribuídas numa ampla região de concentração. Como comentado anteriormente [31], provavelmente a temperatura de crescimento é um parâmetro muito mais importante na definição da presença ou não da modulação de composição. Essa pode ser a explicação o valor de ΔE para a amostra D.

Finalmente, podemos imaginar que, além dos desvios em energia dos picos de PL a baixas temperaturas, a modulação de composição pode também exercer alguma influência sobre a largura de linha de PL da camada de InGaP. Esperamos que quanto mais homogênea a camada, mais bem determinada fica a energia de *gap* do material e, portanto, um pico de PL com largura de linha estreita deveria ser observado. Já a presença da modulação de composição introduz uma distribuição de energia em torno do valor médio do *gap* do InGaP, levando a um alargamento do pico de PL, de forma qualitativa. A última coluna da Tabela 4.2 traz os valores experimentais da largura de linha

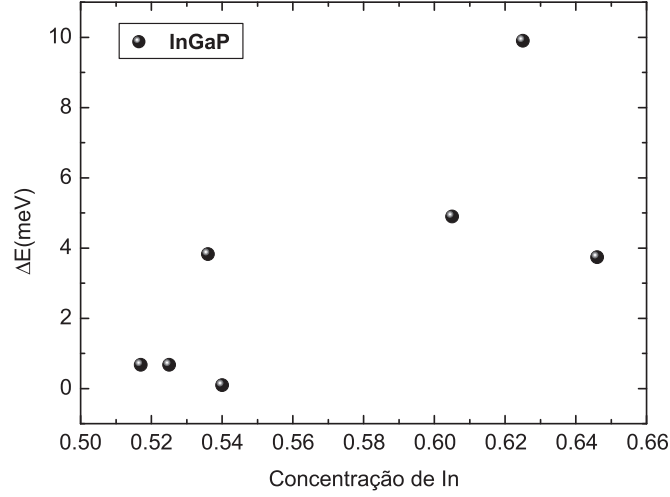


Figura 4.22: Comportamento de ΔE em função da concentração de In na liga InGaP.

do pico de PL para todas as amostras, e ali verificamos globalmente que esta tendência de fato existe: para as amostras E, F, e G, que não apresentam a modulação de composição, as larguras de linha estão todas na casa dos 11 - 14 meV; para as amostras A, C e D temos larguras significativamente maiores, entre 25 a 35 meV. Este argumento funcionaria perfeitamente não fosse o valor de largura de linha para o pico de PL da amostra B, bem mais estreito que os das amostras A, C, e D. Ainda não sabemos quantificar esta diferença, porém há a hipótese de que a largura de linha de PL possa ser mais influenciada pelo descasamento do parâmetro de rede da liga com respeito ao substrato do que pela modulação de composição. Por essa análise, as amostras com maior energia de *gap* na Tabela 4.2 possuem menor descasamento com o GaAs, o que poderia se refletir em melhor qualidade da emissão luminosa. Este assunto precisa ser melhor investigado, mas acreditamos que a influência do descasamento não deveria ser tão importante e que provavelmente uma combinação dos dois mecanismos seria responsável pelos dados obtidos.

Em resumo, os dados da Tabela 4.1 revelam uma consistência global entre os resultados de PL e as estimativas de concentração de In das amostras estudadas. Em primeiro lugar, partimos dos valores da energia de *gap* da camada de InGaP, obtida da curva de Varshni a 10 K, e que representariam os valores da camada de InGaP caso a mesma não apresentasse modulação de composição. Com base nestes valores, utilizamos a equação 4.1 para determinar qual seria a composição da liga. Na quarta coluna da Tabela 4.1 comparamos o valor extrapolado através do ajuste da expressão de Varshni com o valor medido experimentalmente. Vemos que nos casos onde não existe a modulação de composição (amostras E, F e G) a diferença é praticamente inexistente. Isto concorda com o esperado caso não haja flutuações de potencial (ausência de modulação).

Neste ponto é necessário retomar a discussão da seção 2.2.4, onde comparamos brevemente os modelos para descrever a variação da energia de *gap* em função da temperatura ($E_g(T)$). Para extrair um valor experimental preciso para a grandeza ΔE (associada com a profundidade média do potencial de flutuação da liga), é muito importante uma definição correta de qual seria o valor da energia de *gap* para o material na ausência da modulação de composição. Sabe-se da literatura [86] que o modelo de Varshni superestima o valor de $E_g(0)$, então é possível que o valor de ΔE da Tabela 4.1 não seja totalmente fiel à realidade. Assim, realizamos ajustes de todos nossos dados experimentais utilizando os dois modelos que foram desenvolvidos posteriormente a Varshni: o de Viña e o de Pässler (vide seção 2.2.4 para mais detalhes). Esses resultados serão apresentados a seguir.

As Figuras 4.23 e 4.24 mostram os mesmos dados experimentais discutidos anteriormente, porém ajustados pelo modelo de Viña (Equação 2.19) [85]. Este modelo possui como característica um comportamento plano (platô) para temperaturas menores que 50 K. A Figura 4.23 traz os resultados para as amostras A, B, C, e D, e vemos que a curva de Viña tende a deixar alguns pontos experimentais um pouco acima do desejado na tentativa de representar um pouco melhor a curvatura inicial vindo de baixas energias. Esse comportamento pode ser visto com maior clareza na curva da amostra D (losangos cheios). Para as outras três amostras observamos a mesma

tendência.

Já a Figura 4.24, que mostra os dados das amostras E, F, e G, apresenta ajustes com melhor qualidade, em particular o da amostra G (círculos abertos). Porém se notarmos os ajustes das outras duas amostras, verificamos que o primeiro ponto experimental está acima da curva de *fitting*. Isso se deve a uma característica do modelo de Viña, que segundo Pässler subestima a energia de *gap* em $T = 0$. Ou seja, a presença do platô faz com que os valores da curvatura (parâmetro a_B) acabem sendo um pouco modificados nas amostras com modulação de composição (A - D) para tentar melhor representar todos os dados. Isto pode levar a uma estimativa ainda mais baixa para a energia de *gap* para estas amostras. Para fins de comparação, os parâmetros dos ajustes mostrados nas Figuras 4.23 e 4.24 são listados na Tabela 4.3. Uma comparação direta da coluna de $E_B - a_B$ (que é a energia de *gap* em $T = 0$ no modelo de Viña) com a Tabela 4.2 mostra que temos diferenças de 3 a 6 meV entre os resultados dos dois modelos (Varshni e Viña) para as amostras com modulação de composição, mas curiosamente as amostras sem este efeito apresentam valores muito similares. Embora este resultado para as amostras E, F, e G pareça indicar que ambos modelos representariam bem a camada *bulk* de InGaP de nossas amostras, a presença do desvio inicial dos dados experimentais em baixas temperaturas pode levar às diferenças observadas. Isso nos levou a procurar modelos mais recentes, como o da proposta apresentada por Pässler em 1997 [86]. Conforme comentado no Capítulo 2, este autor aponta que os dois modelos discutidos, Varshni e Viña, descrevem bem os dados experimentais na região de altas temperaturas mas falham justamente na representação dos resultados para o regime de baixa temperatura, justamente o nosso interesse principal para o estudo da modulação de composição.

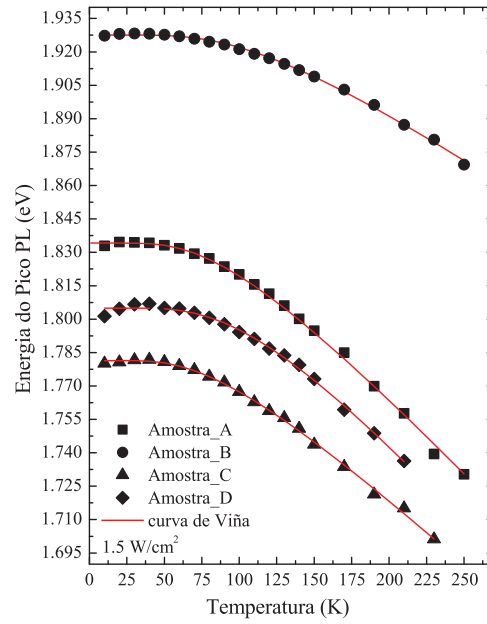


Figura 4.23: Energias do pico de PL das amostras A, B, C, e D em função da temperatura, medidas a $1,5 \text{ W/cm}^2$ e ajustadas com o modelo de Viña.

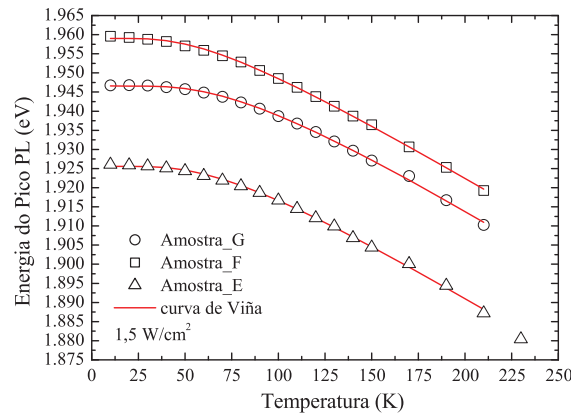


Figura 4.24: Energias do pico de PL das amostras E, F, e G em função da temperatura, medidas a $1,5 \text{ W/cm}^2$ e ajustadas com o modelo de Viña.

Tabela 4.3: Parâmetros finais dos ajustes utilizando o modelo de Viña. E_B , a_B e Θ_B são os parâmetros originais, e $E_B - a_B$ corresponde à energia de *gap* a $T = 0$ que nos interessa para fins de comparação.

Amostra	E_B (eV)	a_B (meV)	$E_B - a_B$ (eV)	Θ_B (K)
A	1,933	98,3	1,834	266,3
B	2,011	83,3	1,928	343,8
C	1,861	79,2	1,781	251,0
D	1,942	136,6	1,805	336,4
E	1,958	32,1	1,926	209,9
F	1,986	27,0	1,959	181,5
G	1,983	36,6	1,947	234,7

Nas Figuras 4.25 e 4.26 graficamos os resultados dos ajustes usando o modelo de Pässler (Equação 2.21) para os respectivos conjuntos de amostras: A, B, C e D; E, F e G. Devido a um problema na rotina de ajustes do software Origin que foi utilizado, realizamos o ajuste com o parâmetro $\rho = 1$ mantido fixo¹. O limite inferior deste parâmetro seria o valor 0, que faria este modelo de Pässler recair na expressão de Viña, e este ajuste também foi realizado para fins de comparação. Voltando aos resultados, vemos na Figura 4.26 que as amostras sem modulação de composição são realmente bem descritas por este modelo, o que não seria surpreendente tendo em vista que essas amostras também foram razoavelmente bem representadas pelos modelos anteriores. A Tabela 4.4 lista os parâmetros deste ajuste para $\rho = 1$, e vemos que há uma boa concordância dos valores da energia de *gap* da camada de InGaP a $T = 0$ com os valores obtidos pelo modelo de Varshni, curiosamente. As diferenças giram em torno de 1 a 2 meV para menos no modelo de Pässler, de acordo com o que foi comentado acima, para as amostras A a D, mas são significativamente diferentes dos valores obtidos pelo modelo de Viña (Tabela 4.3).

¹As primeiras iterações traziam a curva representando muito bem os dados experimentais, mas um aumento de ρ para valores absurdos, muito acima de 2, também forçavam a temperatura característica Θ_ρ subir indiscriminadamente para valores acima de 20000 K, apenas por levar a um ganho de menos de 0,1 % no valor do “chi quadrado”. Assim, optamos por fixar o valor de ρ para evitar esse resultado sem significado físico.

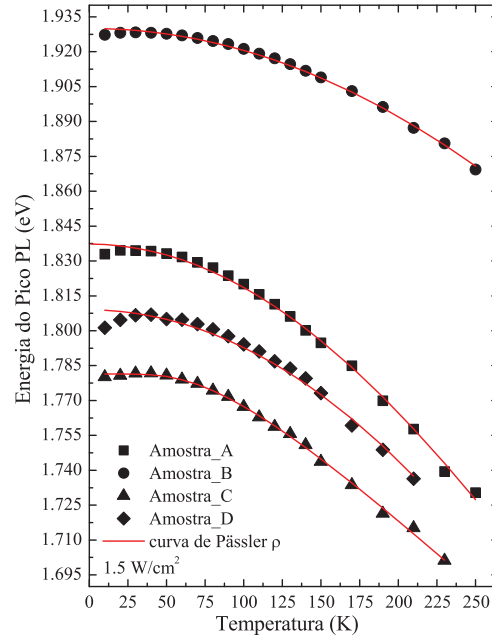


Figura 4.25: Energias do pico de PL das amostras A, B, C, e D em função da temperatura, medidas a $1,5 \text{ W/cm}^2$ e ajustadas com o modelo de Pässler.

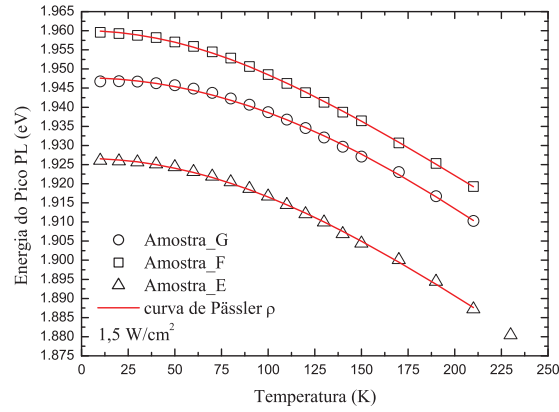


Figura 4.26: Energias do pico de PL das amostras E, F, e G em função da temperatura, medidas a $1,5 \text{ W/cm}^2$ e ajustadas com o modelo de Pässler.

Tabela 4.4: Parâmetros finais dos ajustes utilizando o modelo de Pässler com $\rho = 1$.

Amostra	$E_{g\rho}(0)$ (eV)	α_ρ (meV)	Θ_ρ (K)
A	1,837	1,2	1059,3
B	1,930	6,3	10944,8
C	1,784	0,8	755,9
D	1,809	11,4	11566,3
E	1,927	0,4	612,8
F	1,960	0,3	460,4
G	1,948	0,5	812,9

Conforme comentado acima, também foram realizados ajustes usando o modelo de Pässler com $\rho = 0$. Realmente, para este valor de ρ o modelo recai na descrição de Viña, as curvas obtidas são idênticas ao que foi obtido nas Figuras 4.23 e 4.24. A Tabela 4.5 lista os parâmetros deste ajuste, mostrando que os valores são equivalentes ao que foi obtido na Tabela 4.3. Apenas os valores de α_ρ , que é definido de outra maneira na expressão de Pässler, fica diferente em valor absoluto, porém indica a mesma tendência do modelo de Viña.

Tabela 4.5: Parâmetros finais dos ajustes utilizando o modelo de Pässler com $\rho = 0$. Note que, com exceção do parâmetro α_ρ , que é definido de outra maneira na expressão de Pässler, os outros valores são consistentes com os resultados do modelo de Viña.

Amostra	$E_{g\rho}(0)$ (eV)	α_ρ (meV)	Θ_ρ (K)
A	1,834	0,8	288,1
B	1,928	0,5	343,1
C	1,781	0,6	251,1
D	1,805	0,8	336,4
E	1,926	0,3	209,9
F	1,959	0,3	181,5
G	1,947	0,3	234,7

Antes de voltarmos aos valores de ΔE , vamos analisar os outros dois parâmetros dos ajustes realizados até o momento.

Embora alguns autores ao longo do tempo tenham tentado atribuir ao

parâmetro β de Varshni um significado físico, tanto Viña como Pässler indicaram que os valores normalmente obtidos não possuem relação com alguma temperatura característica do material. De fato, a Tabela 4.1 mostra que β para nosso caso resulta em 3174 K para todas as amostras, valor totalmente fora da realidade, embora matematicamente consistente com o ajuste. O parâmetro α representa a curvatura da dependência dos dados experimentais com a temperatura, curvatura esta que é perturbada pela presença do efeito da modulação de composição; talvez por isso os valores de α na Tabela 4.1 aparentemente são proporcionais à quantia ΔE por nós definida. De qualquer forma, há uma diferença significativa entre os valores de α para as amostras A - D quando comparados com os das amostras E - G.

Já os parâmetros da expressão de Viña, listados na Tabela 4.3, possuem significado mais bem definido. O parâmetro a_B também representa a curvatura dos dados experimentais na transição entre os regimes de baixa e alta temperatura, e está relacionado com a magnitude da interação elétron-fonon, como comentado no Capítulo 2. O parâmetro Θ_B , por sua vez, tem relação direta com uma temperatura característica dos fônons que participam dessa interação com os elétrons. Uma relação com a temperatura de Debye foi levantada no artigo original [85] e é usualmente empregada como comparação direta com Θ_B . Observando os valores desses parâmetros na Tabela 4.3, vemos que os valores de Θ_B possuem valores entre 200 a 340 K. Não encontramos na literatura valores experimentais para a temperatura de Debye, Θ_D , para a liga InGaP, apenas indicações para materiais quaternários (InGaAsP) que independem da concentração de Ga. Os valores de Θ_D para o InP e para o GaP são, respectivamente, 320,5 K e 446 K, o que nos leva a pensar que os resultados da Tabela 4.3 parece consistente com essa grandeza física.

Finalmente, os ajustes pelo modelo de Pässler, Equação 2.21, apresentam resultados similares. A Tabela 4.4 indica que o parâmetro α_p (curvatura da dependência com a temperatura, similar aos anteriores) apresenta comportamento relacionado com a presença da modulação de composição: para as quatro primeiras amostras os valores deste parâmetro varia bastante, consistente com os valores de α (Varshni) e a_B (Viña), enquanto que para as amostras E, F e G os números são menores e com pouca variação, também

consistente com as tendências observadas para os modelos anteriores. Cabe aqui o mesmo comentário: essas variações numéricas e sua relação direta com ΔE sugere que seria apenas um efeito de tentar descrever uma curva experimental que não deveria ser exatamente compatível com o que os modelos tentam descrever, nos casos das amostras A a D, justamente devido à contribuição da modulação de composição. Para as três amostras sem essa contribuição (E, F, e G), o comportamento desse parâmetro de curvatura (para os três modelos analisados) é similar e não apresenta variações significativas (compatível com o fato de estarem representando amostras praticamente iguais, todas camadas espessas de InGaP). A escolha de $\rho = 1$ implica que temos que comparar o valor de Θ_D com $\Theta_\rho/2$ [87]. Assim, observando a Tabela 4.4 vemos que $\Theta_\rho/2$ varia entre 230 K a 530 K². Novamente, estes valores são consistentes com os valores da temperatura de Debye medida para os extremos binários da liga InGaP.

Desta maneira, acreditamos que os ajustes são bem representativos de nossos dados experimentais, estão em concordância com valores da temperatura de Debye para o material (lembrando que ela é medida usando de fenômeno físico diferente do que estamos provando com a PL) e, após considerar os três modelos apresentados acreditamos que o modelo de Pässler (em sua versão mais apropriada para uma camada *bulk* [87]) seria a melhor escolha para extrair os valores de $E_g(10K)$, necessário para calcular nossa grandeza ΔE para cada amostra. Refazendo as contas para os dados da Tabela 4.4, obtemos os valores listados na Tabela 4.6 abaixo. Estes resultados seriam uma boa estimativa experimental para a profundidade média da flutuação de potencial associada à modulação de composição nas camadas de InGaP de nossas amostras.

²Durante as sessões de ajustes com este modelo utilizando o software Origin, mais um artefato matemático se fez presente: desta vez, para as amostras B e D os parâmetros α_ρ e Θ_ρ aumentavam rapidamente e sem aparente controle, novamente para diminuir o valor de “chi-quadrado” por um valor ínfimo; as outras amostras forneceram resultados mais estáveis, convergentes, enquanto estas duas nunca convergiram. Mesmo os valores que estão na Tabela 4.4 são considerados pouco confiáveis, tanto para α_ρ como para Θ_ρ .

Tabela 4.6: Valores finais da grandeza ΔE para as amostras do primeiro conjunto.

Amostra	ΔE (meV)
A	3,9
B	2,8
C	3,7
D	7,9
E	0,7
F	1,7
G	0,7

Os valores da Tabela 4.6 mantêm a mesma tendência observada anteriormente (os desvios maiores acontecem para as amostras que apresentam a modulação de composição. Uma última tentativa de checar a consistência da nossa proposta (Figura 4.5) é identificar a temperatura para a qual a curva experimental da energia de PL vs. Temperatura encontra a curva de Pässler e comparar a energia térmica associada com os valores de ΔE . Pela nossa ideia, essa seria a energia que permitiria aos portadores permanecer menos tempo nos mínimos de potencial, diminuindo a intensidade do efeito da modulação de composição sobre a PL. Observando os dados da Figura 4.25, esses valores são: 30 K, 30 K, 20 K e 40 K, para as amostras A, B, C, e D, respectivamente. Calculando a energia térmica ($k_B T$), temos valores entre 1,7 a 3,5 meV, que são compatíveis com os valores de ΔE para as amostras A a D. Desta maneira, acreditamos que nossa proposta para a assinatura óptica da modulação de composição, conforme descrita anteriormente, é totalmente consistente com os dados experimentais e também se mostra coerente com parâmetros externos ao modelo, como a temperatura de Debye (que valida os dados dos ajustes). Esta seria a primeira vez que se demonstra a assinatura óptica deste efeito em camadas de InGaP na literatura.

Apesar de estarmos convencidos dos resultados aqui apresentados, vamos explorar rapidamente uma ideia que foi proposta por Eliseev [89] e aplicada a diversas heteroestruturas semicondutoras por Lourenço [91, 92, 93] e Poças [94]: a introdução de um termo que representaria estados localizados próximos ao fundo (topo) da banda de condução (valência) que apresentas-

sem uma distribuição gaussiana de energia. A proposta é acrescentar esse termo de Eliseev à Equação 2.21 [91], fazendo com que a mesma seja reescrita como:

$$E_g(T) = E_{g\rho}(0) - \frac{\alpha_\rho \Theta_\rho}{2} \left[\frac{\rho}{2} \left(\sqrt[4]{1 + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{4T}{\Theta_\rho} \right)^2 + \left(\frac{4T}{\Theta_\rho} \right)^4} - 1 \right) + \right. \\ \left. + (1 - \rho) \left(\coth \left(\frac{\Theta_\rho}{2T} \right) - 1 \right) \right] - \frac{\sigma^2}{k_B T}. \quad (4.3)$$

Aqui, os parâmetros de Pässler continuam os mesmos discutidos no Capítulo 2 e o termo final da Equação 4.3 representa a contribuição dos estados localizados, que seria mais importante apenas quando $T \rightarrow 0$. O σ é a largura da distribuição gaussiana em energia dos estados localizados [89]. Refizemos estes ajustes para nossos dados experimentais e os resultados encontram-se nas Figuras 4.27 e 4.28; os parâmetros desses ajustes estão listados na Tabela 4.7 para $\rho = 1$.

Tabela 4.7: Parâmetros finais dos ajustes utilizando o modelo de Pässler com $\rho = 1$, incluindo o termo de estados localizados de Eliseev.

Amostra	$E_{g\rho}(0)$ (eV)	α_ρ (meV)	Θ_ρ (K)	σ (meV)
A	1,840	1,0	797,2	0,08
B	1,932	10,8	18119,3	0,08
C	1,787	0,7	565,8	0,08
D	1,813	8,9	8376,4	0,1
E	1,927	0,4	553,9	0,03
F	1,960	0,3	432,9	0,03
G	1,949	0,4	661,1	0,03

Vemos da Tabela 4.7 que a presença de um quinto parâmetro ajustável traz um pequeno benefício sobre os valores finais de Θ_ρ , pois $\Theta_\rho/2$ varia agora entre 215 K e 400 K, mais próximos do valor de Θ_D para o InGaP. Embora os valores do novo parâmetro σ representem também a presença da modulação de composição (números altos para as amostras A - D, e bem menores para as amostras E - G, o que seria natural dado que foi inserido

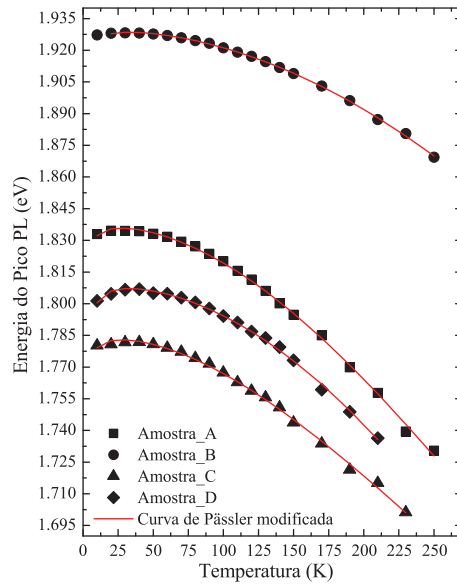


Figura 4.27: Energias do pico de PL das amostras A, B, C, e D em função da temperatura, medidas a $1,5 \text{ W/cm}^2$ e ajustadas com o modelo de Pässler modificado (Equação 4.3).

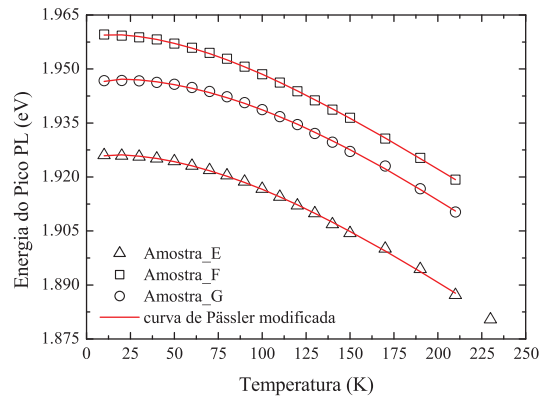


Figura 4.28: Energias do pico de PL das amostras E, F, e G em função da temperatura, medidas a $1,5 \text{ W/cm}^2$ e ajustadas com o modelo de Pässler modificado (Equação 4.3).

justamente para corrigir essa discrepância que os modelos usuais não consideram), sua influência sobre a energia de *gap* fica alterada (para mais) nas amostras A - D. Esses valores ficam inclusive maiores que os obtidos através dos ajustes de Varshni, que deveriam superestimar $E_g(0)$. O outro lado dessa influência é retirar do parâmetro α_ρ a necessidade de representar a curvatura adicional devida à modulação de composição: se observarmos os valores da Tabela 4.7 pode-se perceber que os valores oscilam entre 0,3 e 1,0 meV, uma variação muito mais suave que a demonstrada na Tabela 4.4³, e de certa forma consistente com o que se esperaria visto que temos sempre o mesmo material (InGaP) na camada. Realizamos os ajustes mantendo $\rho = 0$ mas os resultados são irreais, visto que pela característica do modelo de Viña de subestimar o $E_g(0)$, o novo parâmetro σ^2 resulta em valor negativo (tentando corrigir a deficiência de Viña). Assim, esses resultados não serão mostrados. De maneira geral, consideramos que a introdução de um quinto parâmetro ajustável trouxe poucos ganhos com respeito aos resultados do modelo de Pässler, inclusive superestima o valor mais importante para o nosso estudo, que é ΔE , de forma que a maneira mais apropriada para quantificar a presença da modulação de composição é utilizar o modelo de Pässler dado pela Equação 2.21.

Portanto, diante do fato que o deslocamento do pico de menor energia está relacionado com o fenômeno de ordenamento atômico, assim como o deslocamento anômalo do pico de maior energia está atribuído ao fenômeno de modulação de composição, podemos dizer que a técnica de PL nos permite separar estes dois efeitos em nossas amostras. Esta seria, até onde pudemos constatar na literatura, a primeira vez que se identifica claramente uma assinatura óptica da modulação de composição. Os resultados obtidos através da PL são totalmente consistentes com os resultados estruturais obtidos por técnicas de microscopia, o que nos permite dizer que nossa técnica pode fornecer tanto informações sobre parâmetros estruturais como composição da liga e percentuais de variação da composição química da camada de InGaP na presença do efeito, assim como podemos inferir as profundidades médias

³Aqui novamente se observa o artefato matemático nos ajustes realizados pelo Origin para as amostras B e D, cujos valores para α_ρ e Θ_ρ não consideramos corretos.

em energia das flutuações de potencial a ela relacionada. A facilidade em executar as medidas de PL, em contraste com os experimentos de microscopia eletrônica, valorizam o resultado aqui demonstrado.

4.1.2 Segundo conjunto de amostras

Como já mostramos na Tabela 3.2, realizamos crescimento via CBE-IFGW de uma série de amostras, procurando pelos parâmetros que melhor se aproximassem das condições exibidas no trabalho do Bortoleto [6] (modulação de composição). A Figura 4.29 mostra medidas de raio-x usadas para encontrar os parâmetros de crescimento que favorecem o deslocamento do pico do InGaP para valores de descasamento tais que a liga se torne rica em In [6, 5]. O mais importante dos parâmetros, neste caso específico, é a porcentagem de TMI (Trimetil Índio) injetada na câmara de crescimento. Para visualizar tal variação utiliza-se da técnica de difração de raio-x onde, como na Figura 4.29, observamos dois picos: o mais intenso e imóvel representa a camada de GaAs cristalina; já o pico de menor intensidade representa a liga InGaP cuja modulação de composição depende, entre outros fatores, da quantidade de In na liga. Observa-se claramente o deslocamento deste pico com o aumento na porcentagem de In proveniente do TMI; para valores em torno de 33% de TMI observamos o pico de difração da camada de InGaP do lado esquerdo do pico do substrato, o que indica que atingimos a situação de camada rica em In, favorável à obtenção da modulação de composição.

Uma vez definido este parâmetro, passamos ao crescimento de camadas homoepitaxiais de GaAs, como indicado na Tabela 3.2. A ideia é avaliar a qualidade da camada de GaAs crescida no CBE - IFGW. Sabemos que no sistema de crescimento via CBE apareceram indicações de contaminações (tais como na Figura 4.29, onde por exemplo, as amostras CBE#3027 e CBE#3025, apresentaram três picos de raios x), talvez também de algum problema no controle da temperatura de crescimento, o que impossibilitou obter algumas camadas de InGaP de boa qualidade (tais como as amostras CBE#3036, CBE#3043, CBE#3029 e CBE#3030 na Figura 4.29). Realizamos medidas de PL para verificar o sinal obtido da amostra H, contendo

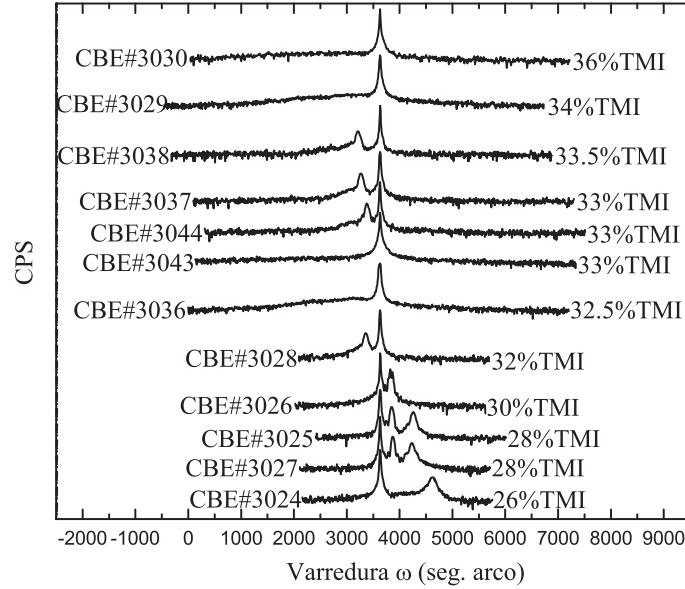


Figura 4.29: Conjunto de medidas de raio-x de amostras crescidas para acertar o parâmetro % TMI de acordo com o descasamento necessário entre GaAs e InGaP a fim de reproduzir a amostra B.

apenas GaAs. A medida de PL mostra, na Figura 4.30, o pico do substrato comercial de GaAs (pico mais fino e intenso) e a camada crescida de GaAs (pico menos intenso) com recombinação em energia menor que a do *gap*. Isto é uma indicação de algum tipo de contaminação gera impurezas e consequentemente emissão luminosa em energias mais baixas. Este sinal de PL, aproximadamente 30 meV abaixo do GaAs, está associado a uma contaminação de Carbono, muito comum em sistemas CBE e já detectada anteriormente na máquina da Unicamp. Pela sua posição específica em energia, tal contaminação não irá atrapalhar a região de emissão dos QDs.

Caracterizada a camada de GaAs, passamos ao crescimento de outra série de amostras com a mesma estrutura da amostra B. Como exemplo, na Figura 4.31 encontra-se o espectro da amostra I (vide Tabela 3.2), onde se pode identificar: dois picos menos intensos da liga InGaP em $\sim 1,9$ eV (ordenamento atômico e *bulk* InGaP), QDs de InP em $\sim 1,7$ eV e GaAs em $\sim 1,5$ eV. Por fim, um pico extremamente intenso em $\sim 1,48$ eV, relacionado à ca-

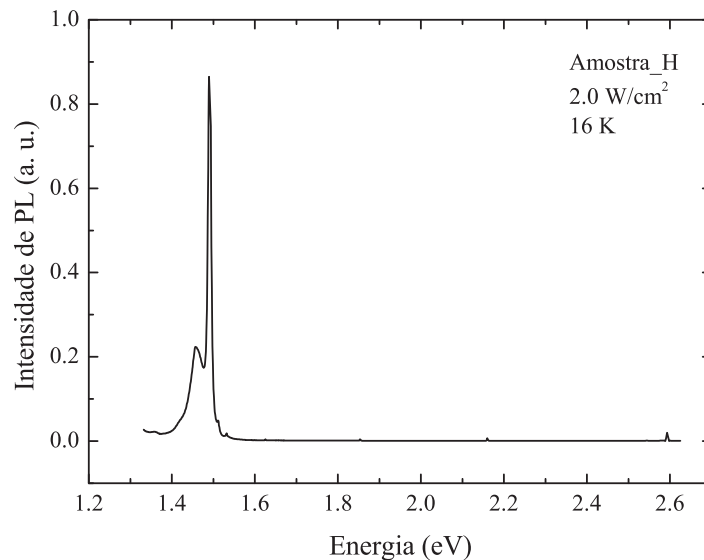


Figura 4.30: Espectro de PL da amostra H, mostrando uma indicação de contaminação com Carbono na camada de GaAs.

mada buffer de GaAs que apresenta dopagem residual de Carbono, conforme discutido acima.

Foram utilizadas também medidas de AFM para verificar a formação dos QDs e até mesmo um possível ordenamento espacial no plano do crescimento. Das amostras medidas com esta técnica, mostramos na Figura 4.32, a imagem da amostra I, que primeiro apontou o melhor caminho para os parâmetros de crescimentos desejados na reprodução da amostra B (Figura 4.29) sob a nomenclatura original CBE#3044. Pode-se observar a formação de QDs de InP com ~ 8 nm de altura, porém desorganizados no plano. Por outro lado, outra amostra do mesmo tipo (CBE#3028 da Figura 4.29) mostra um AFM onde uma certa organização aparece, pelo menos em uma dimensão, na Figura 4.33, com QDs de InP de ~ 10 nm em alinhamento em forma de linhas.

Com base no resultado da Figura 4.33, acreditamos não estarmos longe de

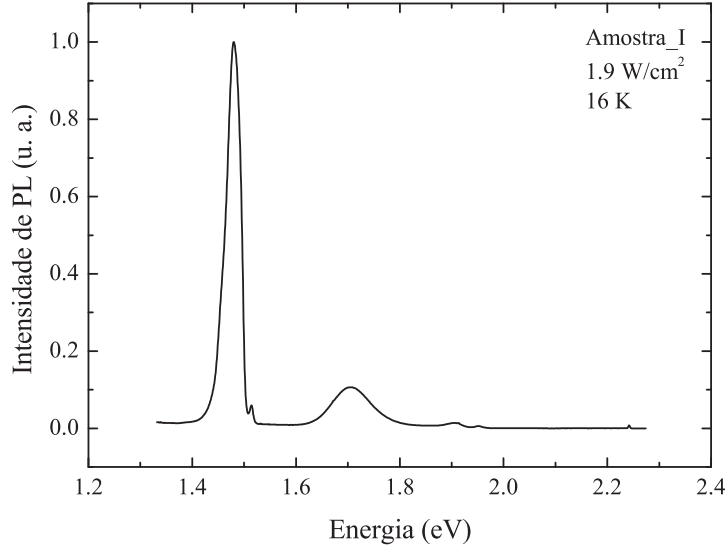


Figura 4.31: Medida de PL da amostra I.

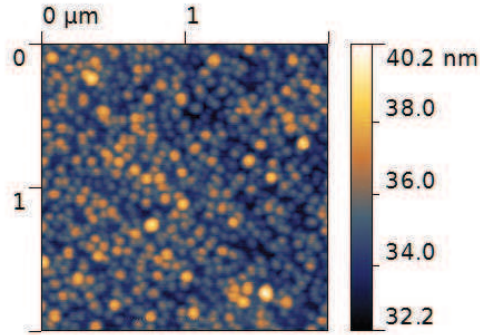


Figura 4.32: Imagem de AFM da amostra I (CBE#3044), base para reprodução da organização espacial de QDs de InP no plano de crescimento. Esta amostra contém os QDs de InP em distribuição aleatória no plano.

uma organização bidimensional dos QDs autoformados de InP (cujo parâmetro chave é a modulação de composição). Já dissemos que Bortoleto *et.al.* [31] demonstraram este conceito de organização, de modo que podemos tomar

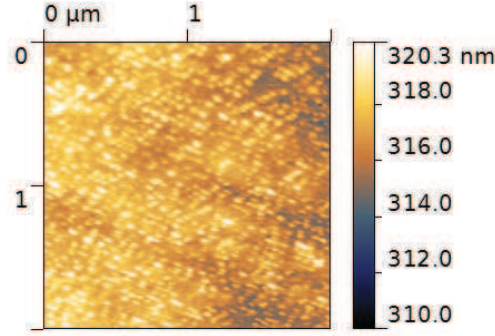


Figura 4.33: Imagem de AFM da amostra tipo I (CBE#3028), apresentando indício de alinhamento na forma de linhas consecutivas dos QDs de InP.

como exemplo o AFM da amostra B (Tabela 3.1) na Figura 4.34 como nossa referência, e avaliar onde estamos e até onde devemos chegar.

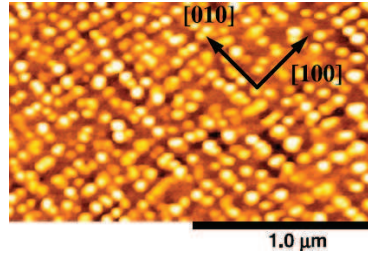


Figura 4.34: Imagem de AFM da amostra B com QDs de InP organizados bidimensionalmente [31].

Por outro lado, apesar da aparente organização dos QDs (Figura 4.33), a posição dos picos de PL em função da temperatura aparentemente não apresenta a assinatura óptica da modulação de composição, como apresenta a Figura 4.35. Como a medida desta amostra apresentou problema de temperatura (nosso criostato não conseguiu atingir temperaturas menores que 25 K), não podemos afirmar com total certeza se realmente não existiria uma leve assinatura do fenômeno, pois justamente as temperaturas onde o efeito seria visível não puderam ser alcançadas. Um ajuste com o modelo de Varshni foi realizado com o simples objetivo de determinar $E_g(T)$, sem a necessidade dos demais ajustes (Viña e Pässler) diante do problema verificado.

Os parâmetros do ajuste pelo modelo de Varshni estão listados na Tabela 4.8, e são consistentes com o que foi encontrado para as outras amostras do primeiro conjunto (Tabela 4.1).

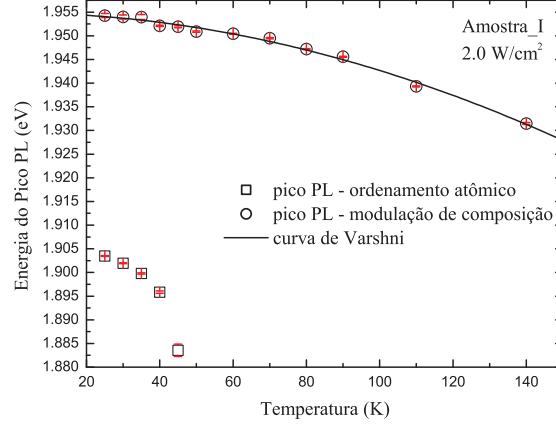


Figura 4.35: Energia do pico PL da amostra I em função da temperatura, para excitação de 2,0 W/cm².

Tabela 4.8: Parâmetros do ajuste da curva da amostra I usando a Equação 2.18.

Intensidade W/cm ²	E_0 (eV)	α (eV/K)	β (K)
2,0	1,955	0,004	3174

Nossa próxima tentativa de crescimento foi reproduzir um tipo conhecido de QDs, os de InAs sobre GaAs. Com isso teríamos uma calibração do sistema CBE em cima da qual poderíamos desenvolver os QDs de InAsP. Estas tentativas seguiram a estrutura da amostra J da Tabela 3.2. A Figura 4.36 mostra o espectro de PL da amostra J, que acaba sendo muito parecido com o da amostra I porém surge um novo pico de PL, intenso, dominando o espectro, em $\sim 1,43$ eV. Acreditamos que ele é proveniente da camada de InAs, porém vemos na Figura 4.37 que definitivamente não temos a formação de ilhas bem definidas de InAs. Provavelmente temos a presença da *wetting layer*, que geralmente aparece nesta região de energia, e não dos QDs. Isso é

comprovado pela forma de linha do pico de PL, por ser bem mais estreito que o esperado para QDs⁴. O crescimento das novas amostras foi interrompido devido a um problema técnico da máquina e será retomado em breve. Acreditamos que estamos no caminho certo para conseguir crescer as amostras de QDs empilhados e com organização espacial em três dimensões.

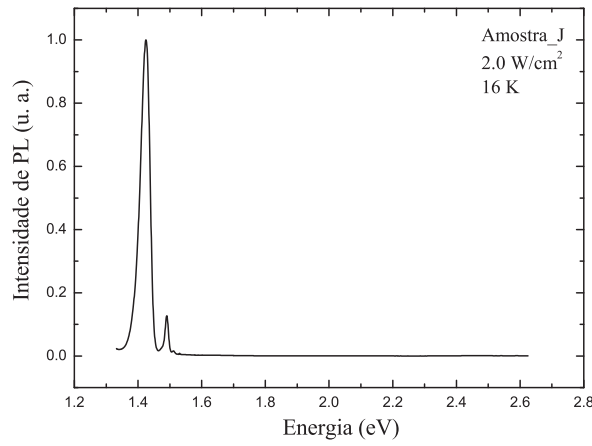


Figura 4.36: Espectro de PL da amostra J para uma intensidade luminosa de $2,0 \text{ W/cm}^2$, à temperatura de 16 K.

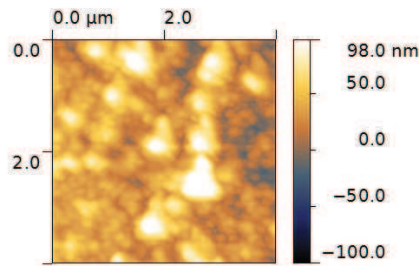


Figura 4.37: Imagem de AFM da amostra J.

⁴Para o tamanho de feixe utilizado na PL, o espectro dos QDs deve ser simétrico e com largura de linha de dezenas de meV.

Capítulo 5

Conclusões gerais

Através da técnica de PL tanto em função da potência de excitação quanto temperatura, foi possível identificar duas estruturas relacionadas com a liga InGaP. A estrutura de mais baixa energia, por seu comportamento com respeito à temperatura e à potência de excitação, pode ser atribuído à presença de ordenamento atômico. Já o comportamento da estrutura de mais alta energia, relacionado à recombinação da liga InGaP não-ordenada, apresenta desvios (na região de baixas temperaturas) do comportamento esperado para uma camada semicondutora. Podemos propor uma assinatura óptica da modulação de composição nessa liga, cujas amostras (primeiro conjunto) provém de estudos que caracterizam o efeito da modulação de composição com QDs autoformados. Para explicar este fenômeno propusemos um modelo de flutuação de potencial devido à modulação de composição na camada InGaP, levando a um efeito similar ao que já foi observado para interfaces rugosas em poços quânticos. Tal identificação da modulação de composição em ligas semicondutoras mostrou-se consistente com todos os dados experimentais verificados e, até onde pudemos levantar, é inédito na literatura. A análise apresentada indica que inclusive seria possível inferir das medidas de PL alguns dados estruturais como a concentração média da liga e a variação de composição local devida ao efeito da modulação de composição. O fato de existir uma assinatura óptica deste efeito vai facilitar enormemente a caracterização inicial das amostras crescidas num futuro próximo, evitando a uti-

lização (num primeiro momento) de medidas de microscopia de transmissão eletrônica.

Na reprodução das amostras do primeiro conjunto via crescimento CBE, verificamos a necessidade de controlar rigorosamente a temperatura e a concentração de In no crescimento da liga InGaP, a fim de otimizar o efeito de modulação composicional desejado. Medidas de AFM indicam que em algumas amostras obtivemos uma organização parcial dos QDs de InP via modulação de composição (na forma de linhas), e ao mesmo tempo as medidas de PL indicam não haver assinatura óptica (porém o equipamento não nos permitiu atingir as duas temperaturas mais baixas, que apresentariam os maiores desvios); isso pode refletir o fato de que o efeito por nós identificado seja uma característica exclusiva de modulação composicional em arranjos quadrados (no plano). As primeiras amostras crescidas na tentativa de obter QDs de InAs empilhados sobre os de InP não tiveram sucesso em nuclear os QDs de maneira efetiva, resultado corroborado pelas técnicas de AFM e PL.

Capítulo 6

Perspectivas futuras

Nossa intenção para a continuação desta linha de pesquisa é desenvolver arranjos tridimensionais de QDs de InAsP, aproveitando os resultados principais desta tese. Deste modo, os QDs de InP com organização espacial serviriam de modelo a ser copiado pelos planos de QDs de InAsP que seriam crescidos sobre aqueles, dependendo da espessura da camada de espaçamento de GaAs entre os planos de InAsP. Esperamos que os planos de QDs de InAsP empilhados se alinhem tanto verticalmente quanto horizontalmente. Essa proposta é inovadora pelo fato de exigir apenas técnica de crescimento epitaxial (sem litografia ou preparação do substrato). Do ponto de vista de física básica, temos interesse em estudar qual seria o efeito dessa organização tridimensional sobre os estados eletrônicos dos QDs de InAsP. Dependendo do espaçamento entre eles, os estados eletrônicos sofrem modificações que são passíveis de serem medidas usando técnicas ópticas como a fotoluminescência (em função da potência de excitação e/ou temperatura). Simulações computacionais [82] já verificaram a possibilidade de interação entre os QDs de InAsP de acordo com o tamanho da camada espaçadora de GaAs. Esses resultados nos indicam que a melhor configuração inicial é com quatro planos de QDs de InAsP, onde a camada mais externa serviria para verificação da organização via AFM, enquanto os demais planos de QDs serviriam para a análise óptica. Tais amostras serão crescidas na continuação deste trabalho, dando continuidade à colaboração com a Profa. Dra. Mônica Cotta.

Contribuições científicas

Durante o período do doutorado, este trabalho foi apresentado (em suas diversas fases de progresso) nos seguintes congressos nacionais e internacionais da área:

- I Escola NanoMundo de Curitiba - PR (2010);
- XXXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada em Águas de Lindóia - SP (2010);
- VIII Workshop em Física Molecular e Espectroscopia em Curitiba - PR (2010);
- Encontro de Física em Foz do Iguaçu - PR (2011);
- 15th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics em Juiz de Fora - MG (2011);
- XI Encontro da SBPMat em Florianópolis - SC (2012);
- 16th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics em Itirapina - SP (2013);

No momento estamos na fase final de redação de um manuscrito que será submetido a uma revista internacional.

- B. H. B. Santos et. al., From compositional modulation to spatially ordered quantum dots: optical signature (2013).

Referências Bibliográficas

- [1] J. S. Foord, G. J. Davies, and W. T. Tsang, *Chemical beam epitaxy and related techniques* (Wiley, 1997).
- [2] S. Guha, A. Madhukar and K. C. Rajkumar, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2110 (1990).
- [3] M. Zinke-Allmang, L. C. Feldman, S. Nakahara, and B. A. Davidson, *Phys. Rev. B* **39**, 78748 (1989).
- [4] D. J. Eaglesham and M. Cerullo, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1943 (1990).
- [5] J. Bettini, *Crescimento de InGaP sobre GaAs por Epitaxia de Feixe Químico*, tese de doutoramento, Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas (2003).
- [6] J. R. R. Bortoleto, *Crescimento e caracterização estrutural de nanoestruturas semicondutoras baseadas na liga InP*, tese de doutorado, Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas (2005).
- [7] K. Imamura, Y. Sugiyama, Y. Nakata, S. Muto, and N. Yokoyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L1445 (1995).
- [8] H. Saito, K. Nishi, I. Ogura, S. Sugou, and Y. Sugimoto, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2140 (1996).
- [9] S. Fafard, K. Hinzer, S. Raymond, M. Dion, J. McCaffrey, Y. Feng, and S. Charbonneau, *Science* **274**, 1350 (1996).

- [10] Z. Yuan, B. E. Kardynal, R. M. Stevenson, A. J. Shields, C. J. Lobo, K. Cooper, N. S. Beattie, D. A. Ritchie, and M. Pepper, *Science* **295**, 102 (2002).
- [11] C. Santori, D. Fattal, G. S. Solomon, and Y. Yamamoto, *Nature* **419**, 594 (2002).
- [12] Y. Shoji, K. Akimoto, and Y. Okada, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 024002 (2013).
- [13] Y. Shoji, K. Narahara, H. Tanaka, T. Kita, and K. Akimoto, *Appl. Phys. Lett.* **111**, 074305 (2012).
- [14] T. Sugaya, S. Furue, H. Komaki, T. Amano, and M. Mori, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 183104 (2010).
- [15] J. O. Kim, S. Sengupta, A. V. Barve, Y. D. Sharma, and S. Adhikary, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 011131 (2013).
- [16] M. Borgstrom, V. Zela, and W. Seifert, *Nanotechnology* **14**, 264 (2003).
- [17] J. H. Lee, Zh. M. Wang, B. L. Liang, W. T. Black, V. P. Kunets, Y. I. Mazur, and G. J. Salamo, *Nanotechnology* **17**, 2275 (2006).
- [18] Z. Gong, Z. Niu, and Z. Fang, *Nanotechnology* **17**, 1140 (2007).
- [19] M. Schmidbauer, Sh. Seydmohamadi, D. Grigoriev, Zh. M. Wang, Y. I. Mazur, P. Schafer, M. Hanke, R. Kohler, and G. J. Salamo, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 066108 (2006).
- [20] H. Lee, J. A. Johnson, M. Y. He, J. S. Speck, and P. M. Petroff, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 105 (2001).
- [21] T. Mano, R. Nötzel, G. J. Hamhuis, T. J. Eijkemans, and J. H. Wolter, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1705 (2002).
- [22] G. Springholz, V. Holy, M. Pinczolits, and G. Bauer, *Science* **282**, 734 (1998).

- [23] R. Marchetti, F. Montalenti, L. Miglio, G. Capellini, M. De Seta, and F. Evangelisti, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 261919 (2005).
- [24] G. Medeiros-Ribeiro, E. Ribeiro, and H. Westfahl Jr., *Appl. Phys. A* **77**, 725 (2003).
- [25] K. Hausler, K. Eberl, F. Noll, and A. Trampert, *Phys. Rev. B* **54**, 4913 (1996).
- [26] M. Meixner, E. Scholl, M. Schmidbauer, H. Reidt, and R. Kohler, *Phys. Rev. B* **64**, 245307 (2001).
- [27] G. Capellini, M. De Seta, and F. Evangelisti, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 106102 (2006).
- [28] V. Holy, G. Springholz, M. Pinczolits, and G. Bauer, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 356 (1999).
- [29] C. S. Lee, B. Khang, and A. L. Barabási, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 984 (2001).
- [30] S. B. Zhang, S. Froyen, and A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3141 (1995).
- [31] J. R. R. Bortoleto, J. G. Zelcovit, H. R. Gutiérrez, J. Bettini, and M. A. Cotta, *Nanotechnology* **19**, 015601 (2008).
- [32] J. R. R. Bortoleto, H. R. Gutiérrez, M. A. Cotta, and J. Bettini, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 013105 (2005).
- [33] P. Henoc, A. Izrael, M. Quilec, and H. Launois, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 963 (1982).
- [34] R. R. LaPierre, T. Okada, B. J. Robinson, D. A. Thompson, and G. C. Weatherly, *J. Cryst. Growth* **155**, 1 (1995)
- [35] F. Peiró, A. Cornet, J. R. Morante, A. Georgakilas, C. Wood, and A. Christou, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2391 (1995).

- [36] T. Okada, G. C. Weatherly, and D. W. McComb, *J. Appl. Phys.* **81**, 2185 (1997).
- [37] J. E. Guyer, S. A. Barnett, and P. W. Voorhees, *J. Cryst. Growth* **217**, 1 (2000).
- [38] F. Leónard and R. C. Desai, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 40 (1999).
- [39] Z.-F. Huang and R. C. Desai, *Phys. Rev. B* **65**, 205419 (2002).
- [40] B. J. Spencer and J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4858 (1997).
- [41] B. J. Spencer, P. W. Voorhees, and J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **64**, 235318 (2001).
- [42] F. Seitz, *The Modern Theory of Solids* (McGraw-Hill, New York 1958).
- [43] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley & Sons, New York 1956).
- [44] J. M. Ziman, *Electrons and Phonons* (Oxford University Press, New York 1960).
- [45] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, in *Master Series in Condensed Matter Physics* (Oxford University Press, New York 2010).
- [46] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* (Dover, New York 1971).
- [47] R. Eisberg e R. Resnick, *Física Quântica dos Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas* (Elsevier, Rio de Janeiro 1979).
- [48] F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* (McGraw-Hill 1965).
- [49] W. H. Strehlow and E. Cook, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2**, 1 (1973).
- [50] L. R. Souza, *Fenômenos de Transporte em Superredes de InAs/GaAs contendo Pontos Quânticos*, tese de doutorado, Instituto de Ciências, Universidade Federal de Itajubá (2005).

- [51] P. M. Petroff, A. Lorke, and A. Imamoglu, *Physics Today* **54**, 46 (2001).
- [52] S. O. Ferreira, E. C. Paiva, G. F. Gomes, and B. R. A. Neves, *J. Appl. Phys.* **93**, 1195 (2003).
- [53] C. G. Pankiewicz, *Localização de Pontos Quânticos Semicondutores via Nanolitografia por Oxidação Anódica*, tese de doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais (2009).
- [54] J. R. R. Bortoleto, *Estudo da Dinâmica de Crescimento de Filmes de InP Homoepitaxiais: Análise das Características Fractais*, dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas (2000).
- [55] T. R. Ramachandran, A. Madhukar, I. Mukhametzhanov, R. Heitz, A. Kalburge, Q. Xie, and P. Chen, *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 1330 (1998).
- [56] Jeffrey Y. Tsao, *Materials Fundamentals of Molecular Beam Epitaxy* (Academic Press, San Diego 1993).
- [57] I. Daruka and A. L. Barabási, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3708 (1997).
- [58] I. Daruka and A. L. Barabási, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2102 (1998).
- [59] V. A. Shchukin, N. N. Ledentsov, P. S. Kopev, and D. Bimberg, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2968 (1995).
- [60] I. Daruka, J. Tersoff, and A. L. Barabási, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2753 (1999).
- [61] M. Weyers, A. Bhattacharya, F. Bugge, and A. Knauer, in *Topics in Applied Physics* **78**, ed. R. Diehl (Springer-Verlag, Berlin 2000).
- [62] W. T. Tsang, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 511 (1986).
- [63] D. Bimberg, M. Grundmann, and N. N. Ledentsov, *Quantum dot heterostructures* (John Wiley & Sons, 1999).
- [64] M. A. Shahid and S. Mahajan, *Phys. Rev. B* **38**, 1344 (1988).

- [65] A. Gomyo, T. Suzuki, K. Kobayashi, S. Kawata, I. Hino, and T. Yuasa, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 673 (1987).
- [66] T. S. Kuan, W. I. Wang, and E. L. Wilkie, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 51 (1987).
- [67] M. A. Hayashi, *Difração Múltipla de Raios-X no Estudo de Ordenamento em Ligas Semicondutoras e Defeitos em Semicondutores Implantados*, tese de doutorado, Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas (1999).
- [68] H. Murata, I. H. Ho, and G. B. Stringfellow, *J. Cryst. Growth* **170**, 1219 (1997).
- [69] A. Zunger and S. Mahajan, *Atomic Ordering and Phase Separation in Epitaxial III-V Alloys* (Elsevier 1994).
- [70] A. Zunger, *MRS Bull* **22**, 20 (1997).
- [71] P. Ernst, C. Geng, F. Scholz, H. Schweizer, Y. Zhang, and A. Mascarenhas, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2347 (1995).
- [72] E. Ribeiro, A. A. Bernussi, R. L. Maltez, W. Carvalho, and A. L. Gobbi, *Phys. Rev. B* **73**, 075333 (2006).
- [73] B. de Cremoux, P. Hirtz, and J. Ricciardi, *GaAs and Related Compounds, Vienna 1980*, edited by H. W. Thim (Institute of Physics, London 1981).
- [74] O. Ueda, S. Isozumi, and S. Komiya, *J. J. Appl. Phys.* **23**, L241 (1984).
- [75] A. Zunger, *Advanced Study Institute on Statics and Dynamics of Alloy Phase Transformations*, ed. Patrice E. A Turchi and Antonios Gonis (Plenum, New York 1994).
- [76] A. A. Bernussi, W. Carvalho Jr., and M. K. K. Dias Franco, *J. Appl. Phys.* **89**, 9 (2001).
- [77] Y. P. Varshni, *Physica (Utrecht)* **34**, 194 (1967).

- [78] E. Laureto, E. A. Meneses, W. Carvalho Jr., A. A. Bernussi, E. Ribeiro, E. C. F. da Silva, J. B. B. de Oliveira, *Braz. J. Phys.* **32**, 314 (2002).
- [79] J. R. R. Bortoleto, H. R. Gutiérrez, M. A. Cotta, J. Bettini, L. P. Cardoso, and M. M. G. de Carvalho, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3523 (2003).
- [80] B. J. Spencer, P. W. Voorhees, and J. Tersoff, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3022 (2000).
- [81] *A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy*, Veeco Instruments Inc. (2005).
- [82] C. A. Duarte, *Propriedades magnéticas e de spin em semicondutores do grupo III-V*, tese de doutorado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo (2006).
- [83] A. J. Rimberg and R. M. Westervelt, *Phys. Rev. B* **40**, 3970 (1989).
- [84] R. L. Moon, G. A. Antypas, and L. W. James, *Journal of Electronic Materials* **3**, 3 (1974).
- [85] Viña, S. Logothetidis, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **30**, 1979 (1984).
- [86] R. Pässler, *Phys. Status. Solidi. B* **200**, 155 (1997).
- [87] R. Pässler, *J. Appl. Phys.* **83**, 3356 (1998).
- [88] R. R. O. Morais, I. F. L. Dias, J. L. Duarte, and E. Laureto, *Brazilian Journal of Physics* **40**, 1 (2010).
- [89] P. G. Eliseev, *J. Appl. Phys.* **93**, 9 (2003).
- [90] Landolt-Börnstein Database, *Springer Materials* (2013)
- [91] S. A. Lourenco, I. F. L. Dias, J. L. Duarte, E. Laureto, V. M. Aquino, and C. Harmand, *Brazilian Journal of Physics* **37**, 4 (2007).
- [92] S. A. Lourenco, I. F. L. Dias, L. C. Poças, and J. L. Duarte, *J. Appl. Phys.* **93**, 8 (2003).

- [93] S. A. Lourenco, M. A. da Silva, I. F. L. Dias, J. L. Duarte, E. Laureto et al. *J. Appl. Phys.* **101**, 113536 (2007).
- [94] L. C. Poças, J. L. Duarte, E. M. Lopes, I. F. L. Dias, E. Laureto, and D. F. César, *J. Appl. Phys.* **100**, 053519 (2006).
- [95] G. W. 't Hooft, C. J. B. Riviere, M. P. C. M. Krijn, C. T. H. F. Liedensbaum, and A. Valster, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 3169 (1992).
- [96] A. Joshi, M. O. Manasreh, E. A. Davis, and B. D. Weaer, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 111907 (2006).